

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ХИМИЯ

Методические указания, программа, решение
типовых задач и контрольные задания для
студентов заочного обучения технических
направлений и специальностей

**Издательство
Иркутского государственного технического университета**

2010

ХИМИЯ. Методические указания, программа, решение типовых задач и контрольные задания для студентов заочного обучения технических направлений и специальностей.

Составили: В.И. Дударев, В.П. Зуева, О.В. Лебедева, Ю.Н. Пожидаев, З.Н. Топшиноева, А.Н. Шабанова. – Иркутск: 2010 – 92 с.

В методическом пособии представлены общий методический подход, программа, теоретическое обоснование и методические рекомендации по решению типовых задач, контрольные задания для студентов заочного обучения технических направлений и специальностей.

Рецензент: Заведующий кафедрой общей и неорганической химии Иркутского государственного университета, д.х.н., профессор А.Ю.Сафронов

Оглавление

Общие методические указания.....	4
Программа.....	5
Литература.....	8
Контрольные задания.....	9
Таблица вариантов контрольных заданий.....	83
Приложение.....	86

Общие методические указания

Изучение химии как общеобразовательной дисциплины направлено на расширение кругозора и формирование научного мировоззрения студентов. Кроме того, знание химии необходимо им для последующего усвоения ряда общетехнических и специальных дисциплин, а также для понимания возможностей, предоставляемых химией при решении конкретных технических задач.

В процессе изучения химии студенты получают современное научное представление о веществе как одном из видов материи, о механизмах и способах превращения одних веществ в другие. При этом они должны прочно усвоить основные химические понятия, законы и теории, овладеть методологией химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых явлений.

Основной вид учебных занятий студентов заочного обучения – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: посещение лекций; изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; индивидуальные консультации; выполнение контрольной работы; выполнение лабораторных работ и представление отчетов по ним; сдача экзамена по всему курсу.

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с действующей программой и призвано помочь студентам заочного обучения при самостоятельном изучении курса. Приступая к работе над пособием, студенту рекомендуется внимательно ознакомиться с содержанием программы по каждой теме, после чего приступить к изучению материала по предлагаемым в списке литературы учебникам и учебным пособиям.

Каждый студент должен выполнить контрольную работу. В данном пособии приведено 100 вариантов контрольных заданий. Каждый студент выполняет контрольную работу своего варианта. Номер варианта определяется по двум последним цифрам номера студенческого билета. Например, номер студенческого билета 05040143, две последние цифры 43, им соответствует вариант контрольного задания 43. Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия.

К выполнению контрольной работы можно приступить только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно проработаны методические

указания к решению типовых задач по соответствующей теме, приведенные в данном пособии. При оформлении контрольной работы необходимо придерживаться следующих правил:

- Контрольная работа должна быть выполнена в ученической тетради, на обложке которой необходимо указать ФИО и шифр.
- Работа должна быть написана ручкой разборчиво, без сокращений. На каждой странице следует оставлять поля для замечаний преподавателя.
- К каждой задаче необходимо списать ее условие, а затем дать краткий, но исчерпывающий ответ. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования. В конце работы приводится список использованной литературы, ставится дата и подпись.
- Контрольная работа может быть выполнена на компьютере на листах формата А4.

Получив прорецензированную контрольную работу, следует исправить ошибки с учетом замечаний рецензента. Если контрольная работа не зачтена, она должна быть выполнена повторно в соответствии с указанием преподавателя и представлена на рецензирование вместе с не зачтенной работой.

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольную работу, проделали лабораторные работы, предусмотренные программой, и представили отчеты по ним.

Программа

Настоящая программа по химии составлена в соответствии с Государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования по техническим направлениям и соответствует требованиям, предъявляемым к подготовке специалистов технических направлений и специальностей.

Введение

Химии как часть естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи, веществе и поле. Связь химии с другими науками. Значение химии в формировании мышления, в изучении природы и развитии техники.

1. Основные законы и понятия химии

Закон сохранения массы и энергии. Стехиометрические законы. Атомные и молекулярные массы. Количество вещества. Молярная масса и молярный объем

вещества. Эквивалент. Молярная масса эквивалентов. Закон эквивалентов.

2. Строение атома

Основные сведения о строении атома. Состав атомных ядер. Современное понятие о химическом элементе. Электронные оболочки атомов. Двойственная природа электрона. Уравнение де Бройля. Атомная орбиталь. Квантовые числа. Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Принцип минимума энергии и правило Клечковского; принцип Паули; правило Хунда. Электронные конфигурации атомов и ионов. Основное и возбужденное состояние атомов.

3. Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева

Периодический закон и физический смысл периодичности. Структура периодической системы элементов и ее связь с электронным строением атомов. *s*-, *p*-, *d*-, *f*- элементы. Периодические свойства элементов – энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Их изменение в периодах и группах периодической системы. Окислительно-восстановительные свойства элементов.

4. Энергетика и направление химических процессов

Тепловые эффекты химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Внутренняя энергия и энтальпия. Стандартное состояние вещества. Термохимия. Термохимические законы и уравнения. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия и ее изменение при химических процессах. Энергия Гиббса и направление самопроизвольного протекания химических реакций.

5. Химическая кинетика и равновесие

Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Зависимость скорости химической реакции от концентрации, закон действия масс. Зависимость скорости реакции от температуры, правило Вант-Гоффа. Скорость реакции в гетерогенных системах. Ускорение химических реакций. Катализ гомогенный и гетерогенный. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

6. Растворы

Определение и классификация растворов. Растворы электролитов и неэлектролитов. Теория электролитической диссоциации. Диссоциация кислот, оснований, солей. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Ионно-

молекулярные уравнения. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей.

7. Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления элементов. Важнейшие восстановители и окислители. Окислительно-восстановительная двойственность. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Типы окислительно-восстановительных реакций.

8. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

Равновесие на границе металл-раствор. Электродный потенциал. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Химические источники электрического тока. Гальванические элементы. ЭДС гальванических элементов. Аккумуляторы.

9. Коррозия и защита металлов

Определение и классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Защита металлов от коррозии – легирование, защитные неметаллические и металлические покрытия, электрохимическая защита. Изменение свойств коррозионной среды. Ингибиторы коррозии.

10. Электролиз

Электролиз как окислительно-восстановительный процесс. Электролиз водных растворов и расплавов солей. Катодные и анодные процессы. Законы электролиза. Выход по току.

Примерный перечень лабораторных работ

1. Определение молярной массы эквивалентов металлов.
2. Определение теплоты реакции нейтрализации.
3. Скорость химических реакций.
4. Химическое равновесие.
5. Реакции обмена в растворах электролитов.
6. Гидролиз солей.
7. Окислительно-восстановительные реакции.
8. Коррозия и защита металлов.
9. Электролиз.
10. Химические свойства металлов.

Литература

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. -728с.
2. Коровин Н. В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000. -558с.
3. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. -240с.
4. Задачи и упражнения по общей химии. /Под ред. Н. В. Коровина. М.: Высш. шк., 2003. -255с.
5. Коровин Н. В., Мингулина Э. И., Рыжова Н. Г. Лабораторные работы по химии. – М.: Высш. шк., 2001. -256с.

Контрольные задания

1. Эквивалент. Молярная масса эквивалентов.

Закон эквивалентов

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Под «реальной частицей» понимают реально существующие соединения (KOH , H_2SO_4 , H_2O), под «условной» – доли этих реальных частиц ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, $1/5\text{KMnO}_4$). Эквивалент так же, как атом, молекула, ион – безразмерная величина и его состав выражают с помощью химических формул и символов. Количество вещества эквивалентов измеряется в молях. *Масса 1 моль эквивалентов* называется **молярной массой эквивалентов** ($M_{\text{эк}}$) и выражается в г/моль.

Эквивалент (молярная масса эквивалентов) для одного и того же вещества может иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Эквивалент и $M_{\text{эк}}$ рассчитываются неодинаково для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Молярная масса эквивалентов вещества, участвующего в *окислительно-восстановительной* реакции, рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{n_e},$$

где M – молярная масса вещества, n_e – число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекулой восстановителя.

Например, в окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ степень окисления серы изменяется от -2 (в H_2S) до $+4$ (в SO_2). Следовательно, молекула H_2S теряет 6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/6$ молекулы H_2S .

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6\text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{6} = \frac{34}{6} = 5,6 \text{ г/моль}.$$

У кислорода степень окисления меняется от 0 (в O_2) до -2 (в SO_2) и, так как в его молекуле содержится 2 атома, то число принятых электронов будет равно 4. И, таким образом, одному электрону эквивалентна условная частица $1/4$ молекулы O_2 .

$$\text{Э}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}\text{O}_2, \quad \text{а} \quad \text{M}_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{\text{M}_{\text{O}_2}}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов *кислоты* или *основания*, участвующих в *кислотно-основной* реакции, рассчитывается по формуле

$$\text{M}_{\text{эк}}(\text{кислоты, основания}) = \frac{\text{M}}{\text{n}},$$

где M – молярная масса кислоты или основания; n – для *кислот* – это число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл; n – для *оснований* – число гидроксильных групп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

Например, в кислотно-основной реакции $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1) оба иона водорода молекулы H_2S замещаются на металл и, таким образом, одному иону водорода эквивалентна условная частица $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}$. В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}, \quad \text{а} \quad \text{M}_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\text{M}_{\text{H}_2\text{S}}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

В реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ (2) в молекуле H_2S на металл замещается только один ион водорода и, следовательно, одному иону H^+ эквивалентна реальная частица – молекула H_2S . В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \text{H}_2\text{S}, \quad \text{а} \quad \text{M}_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\text{M}_{\text{H}_2\text{S}}}{1} = \frac{34}{1} = 34 \text{ г/моль}.$$

$\text{Э}(\text{NaOH})$ в реакциях (1) и (2) равен NaOH , так как в обоих случаях на кислотный остаток замещается одна гидроксильная группа. $\text{M}_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$.

Молярная масса эквивалентов *соли* в реакциях *обмена* рассчитывается по формуле

$$\text{M}_{\text{эк}}(\text{соли}) = \frac{\text{M}_{\text{соли}}}{\text{n} \cdot |\text{с. о.}|},$$

где M – молярная масса соли; n – число ионов металла, участвующих в реакции от каждой молекулы; $|\text{с. о.}|$ – абсолютное значение степени окисления иона металла (о степени окисления см. стр. 55). Например, от каждой молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в реакции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ участвуют два иона алюминия, степень окисления которого +3. Отсюда,

$$\text{M}_{\text{эк}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{\text{M}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}, \quad \text{Э}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \text{ равен } \frac{1}{6} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.$$

Молярная масса эквивалентов *оксида* рассчитывается по формуле

$$M_{\text{ЭК(оксида)}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot |\text{с.о.}|},$$

где M – молярная масса оксида; n – число катионов соответствующего оксиду основания или число анионов соответствующей оксиду кислоты; $|\text{с.о.}|$ – абсолютное значение степени окисления катиона или аниона.

В реакции $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ эквивалент P_2O_5 , образующего два трехзарядных аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$, равен $1/6 \text{ P}_2\text{O}_5$, а $M_{\text{ЭК}(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{6} = \frac{142}{6} = 23,7$ г/моль. Эквивалент CaO , дающего один двухзарядный катион (Ca^{2+}) равен $1/2 \text{ CaO}$, а $M_{\text{ЭК}(\text{CaO})} = \frac{M_{\text{CaO}}}{2} = \frac{56}{2} = 28$ г/моль.

Чтобы определить молярную массу эквивалентов *элемента* в соединении, можно воспользоваться формулой

$$M_{\text{ЭК(эл-та)}} = \frac{M_A}{|\text{с.о.}|},$$

где M_A – молярная масса элемента; $|\text{с.о.}|$ – абсолютное значение степени окисления элемента. Например, молярные массы эквивалентов фосфора в соединениях PH_3 , P_2O_3 и P_2O_5 соответственно равны: $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 5 = 6,2$ г/моль, а эквивалент фосфора в соединениях PH_3 и P_2O_3 равен $1/3 \text{ P}$, в соединении P_2O_5 – $1/5 \text{ P}$.

Нужно также иметь в виду, что молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Так, $M_{\text{ЭК}(\text{PH}_3)} = M_{\text{ЭК}(\text{P})} + M_{\text{ЭК}(\text{H})} = 10,3 + 1 = 11$ г/моль;

$M_{\text{ЭК}(\text{P}_2\text{O}_3)} = M_{\text{ЭК}(\text{P})} + M_{\text{ЭК}(\text{O})} = 10,3 + 8 = 18,3$ г/моль;

$M_{\text{ЭК}(\text{P}_2\text{O}_5)} = M_{\text{ЭК}(\text{P})} + M_{\text{ЭК}(\text{O})} = 6,2 + 8 = 14,2$ г/моль.

Закон эквивалентов: *массы реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭК}(1)}}{M_{\text{ЭК}(2)}}$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получим

число молей эквивалентов (ν): $\frac{m_1}{M_{\text{ЭК}(1)}} = \frac{m_2}{M_{\text{ЭК}(2)}}$, или $\nu_1 = \nu_2$.

Для реакции $A + B = C + D$ должно выполняться соотношение $\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_D$, т.е. число молей эквивалентов участвующих в реакции веществ равны между собой.

Если одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов удобно представить в виде

$$\frac{m}{M_{\text{эк}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{эк(газа)}}},$$

где $V_{\text{эк}}$ – объем одного моля эквивалентов газа. Для вычисления объема моля эквивалентов газа необходимо знать число молей эквивалентов (ν) в одном моле газа: $\nu = \frac{M}{M_{\text{эк}}}$. Так, $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль; $M_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1$ г/моль. Следовательно, в одном

моле молекул водорода H_2 содержится $\nu = 2/1 = 2$ моль эквивалентов водорода. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) ($T=273$ К, $p=101,325$ кПа) занимает объем 22,4 л. Значит, моль водорода займет объем 22,4 л, а так как в одном моле водорода содержится 2 моль эквивалентов водорода, то объем одного моля эквивалентов водорода равен $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 22,4 / 2 = 11,2$ л. Аналогично, $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль, $M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 8$ г/моль. В одном моле молекул кислорода O_2 содержится $\nu = 32 / 8 = 4$ моль эквивалентов кислорода. Один моль эквивалентов кислорода занимает объем $V_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6$ л.

Примеры решения задач

Пример 1.1. На восстановление 7,09 г оксида металла со степенью окисления +2 требуется 2,24 л водорода (н. у.). Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла. Чему равна молярная масса металла?

Решение. Задача решается по закону эквивалентов. Так как одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, то удобно воспользоваться

формулой $\frac{m}{M_{\text{эк}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{эк(газа)}}}$, $\frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{эк(ок)}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{эк(H}_2)}}$

Напомним, что объем 1 моль эквивалентов водорода равен 11,2 л (н. у.), тогда

$$M_{\text{эк(ок)}} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей. Оксид – это соединение металла с кислородом, поэтому молярная масса эквивалентов оксида пред-

ставляет собой сумму $M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) + M_{\text{ЭК}}(\text{кислорода})$.

Отсюда, $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) = M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) - M_{\text{ЭК}}(\text{кислорода}) = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль.

Молярная масса металла определяется из соотношения $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) = \frac{M_A}{|\text{с.о.}|}$, от-

сюда $M_A = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) \cdot |\text{с.о.}| = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль. Таким образом, $M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = 35,45$ г/моль; $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) = 27,45$ г/моль; $M_A(\text{металла}) = 54,9$ г/моль.

Пример 1.2. При взаимодействии кислорода с азотом получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV). Рассчитайте объемы газов, вступивших в реакцию при н. у.

Решение. По закону эквивалентов число молей эквивалентов вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции веществ равны между собой, т.е. $\nu(\text{O}_2) = \nu(\text{N}_2) = \nu(\text{NO}_2)$. Так как получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV), то, следовательно, в реакцию вступило 4 моль эквивалентов O_2 и 4 моль эквивалентов N_2 .

Азот изменяет степень окисления от 0 (в N_2) до +4 (в NO_2) и, так как в его молекуле 2 атома, то вместе они отдают 8 электронов, поэтому

$M_{\text{ЭК}}(\text{N}_2) = \frac{M_{\text{N}_2}}{8} = \frac{28}{8} = 3,5$ г/моль. Находим объем, занимаемый молем эквивалентов азота (IV):

$$28 \text{ г/моль } \text{N}_2 - 22,4 \text{ л}$$

$$3,5 \text{ г/моль } \text{N}_2 - x$$

$$x = \frac{3,5 \cdot 22,4}{28} = 2,8 \text{ л.}$$

Так как в реакцию вступило 4 моль эквивалентов N_2 , то их объем составляет $V(\text{N}_2) = 2,8 \cdot 4 = 11,2$ л. Зная, что моль эквивалентов кислорода при н. у. занимает объем 5,6 л, рассчитываем объем 4 моль эквивалентов O_2 , вступивших в реакцию: $V(\text{O}_2) = 5,6 \cdot 4 = 22,4$ л.

Итак, в реакцию вступило 11,2 л азота и 22,4 л кислорода.

Пример 1.3. Определите молярную массу эквивалентов металла, если из 48,15 г его оксида получено 88,65 г его нитрата.

Решение. Учитывая, что $M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) + M_{\text{ЭК}}(\text{кислорода})$, а $M_{\text{ЭК}}(\text{соли}) = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) + M_{\text{ЭК}}(\text{кислотного остатка})$, подставляем соответствующие данные в закон эквивалентов:

$$\frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(\text{NO}_3^-)}; \quad \frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 8}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 62}; \quad M_{\text{эк}}(\text{мет}) = 56,2 \text{ г/моль.}$$

Пример 1.4. Вычислите степень окисления хрома в оксиде, содержащем 68,42 % (масс.) этого металла.

Решение. Приняв массу оксида за 100%, находим массовую долю кислорода в оксиде: $100 - 68,42 = 31,58\%$, т.е. на 68,42 частей массы хрома приходится 31,58 частей массы кислорода или на 68,42 г хрома приходится 31,58 г кислорода. Зная, что молярная масса эквивалентов кислорода равна 8 г/моль, определим молярную массу эквивалентов хрома в оксиде по закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{эк}}(\text{O})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m_{\text{O}}} = \frac{68,42 \cdot 8}{31,58} = 17,3 \text{ г/моль.}$$

Степень окисления хрома находим из соотношения

$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{M_{\text{Cr}}}{|\text{с. о.}|}, \quad \text{отсюда } |\text{с. о.}| = \frac{M_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{52}{17,3} = 3.$$

Контрольные вопросы

1. При взаимодействии 6,75 г металла с серой образовалось 18,75 г сульфида. Рассчитайте молярные массы эквивалентов металла и его сульфида. Молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль. (*Ответ:* 9 г/моль; 25 г/моль).

2. Вычислите степень окисления золота в соединении состава: 64,9% золота и 35,1% хлора. Молярная масса эквивалентов хлора 35,45 г/моль. (*Ответ:* 3).

3. Вычислите молярные массы эквивалентов и эквиваленты P_2O_5 в реакциях, идущих по уравнениям:



(*Ответ:* 23,7 г/моль; 71 г/моль; $\frac{1}{6} \text{P}_2\text{O}_5$; $\frac{1}{2} \text{P}_2\text{O}_5$).

4. Сколько молей эквивалентов металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 5,6 л водорода при нормальных условиях?

(*Ответ:* 0,5 моль).

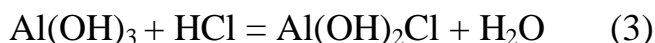
5. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалентов кислоты.

(*Ответ:* 41 г/моль).

6. Определите молярную массу эквивалентов металла и назовите металл, если 8,34 г его окисляются 0,68 л кислорода (н. у.). Металл окисляется до степени окисления +2. (*Ответ:* 68,7 г/моль).

7. Вычислите степень окисления свинца в оксиде, в котором на 1 г свинца приходится 0,1544 г кислорода. (*Ответ:* 4).

8. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



9. Для получения гидроксида железа (III) смешали растворы, содержащие 0,2 моль эквивалентов щелочи и 0,3 моль эквивалентов хлорида железа (III). Сколько граммов гидроксида железа (III) получилось в результате реакции? (*Ответ:* 7,13 г).

10. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла. (*Ответ:* 9 г/моль).

11. При взаимодействии 22 г металла с кислотой выделилось при н. у. 8,4 л водорода. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла. Сколько литров кислорода потребуется для окисления этого же количества металла? (*Ответ:* 29,33 г/моль; 4,2 л.).

12. Вычислите степень окисления мышьяка в соединении его с серой, в котором на 1 г мышьяка приходится 1,07 г серы. Молярная масса эквивалентов серы 16 г/моль. (*Ответ:* 5).

13. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов H_3PO_4 в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



14. При взаимодействии водорода и азота получено 6 моль эквивалентов аммиака. Какие объемы водорода и азота вступили при этом в реакцию при нормальных условиях? (*Ответ:* 67,2 л; 22,4 л.)

15. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида металла, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. (*Ответ:* 39 г/моль).

16. Молярная масса эквивалентов металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде. (*Ответ: 87,54%*).

17. Определите эквивалент и молярную массу эквивалентов азота, кислорода, углерода в соединениях NH_3 , H_2O , CH_4 .

18. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла, если при взаимодействии 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалентов хлора равна 35,45 г/моль. (*Ответ: 12,15 г/моль*).

19. Рассчитайте молярную массу эквивалентов воды при реакции ее: а) с металлическим натрием; б) с оксидом натрия. (*Ответ: 18 г/моль; 9 г/моль*).

20. 0,43 г металла при реакции с кислотой вытеснили при н. у. 123,3 мл водорода. 1,555 г этого же металла вступают во взаимодействие с 1,415 г некоторого неметалла. Рассчитайте молярную массу эквивалентов неметалла. (*Ответ: 35,5 г/моль*)

2. Строение атома

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер натрия 11. Значит, заряд ядра атома натрия +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом –11. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Электроны имеют двойственную природу: они обладают как свойствами частицы, так и волновыми свойствами. Для движущегося электрона невозможно указать его точное местоположение. Можно лишь определить *вероятность* нахождения электрона в различных частях внутриатомного пространства. *Область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона*, называется **атомной орбиталью** (АО).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. **Главное квантовое число n** определяет энергию электрона в атоме и размер АО, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число

n принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4... Совокупность электронов с одинаковым значением n называется **энергетическим уровнем**. Наименьшей энергией обладают электроны первого от ядра энергетического уровня ($n=1$); с увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастает. Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной, называется **основным** или **невозбужденным**. Состояния с более высокими значениями энергии называются **возбужденными**. Энергетические уровни обозначают буквами:

Числовое значение n	1	2	3	4	5	6	7
Буквенное обозначение	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Число энергетических уровней в атоме, находящемся в основном состоянии, равно номеру периода, в котором находится элемент.

На одном и том же энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии. Поэтому энергетические уровни разделяются на подуровни. Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали характеризует **орбитальное квантовое число l** . Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n-1)$, т. е. 0, 1, 2, 3... $(n-1)$. В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l , называется **энергетическим подуровнем**. Подуровни обозначают буквами:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Таким образом, при $l=0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровнях. Электроны различных подуровней называют *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронами. В этом случае говорят также о состояниях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронов или *s*-, *p*-, *d*-, *f*-атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно превышать главное квантовое число n . Так, первый уровень ($n=1$) имеет один подуровень (*s*), второй уровень ($n=2$) – два подуровня (*s* и *p*), третий ($n=3$) – три (*s*, *p*, *d*), четвертый ($n=4$) – четыре (*s*, *p*, *d*, *f*). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не более четырех подуровней. Уровни *O* ($n=5$), *P* ($n=6$), *Q* ($n=7$) содержат по четыре подуровня. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают электроны *s*-подуровня, затем *p*-, *d*-, *f*-подуровней.

Каждый подуровень составлен из орбиталей, число которых определяется магнитными квантовым числом m_l . **Магнитное квантовое число m_l** определяет возможные ориентации орбитали в пространстве. Оно связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Определенному значению l соответствует $(2l+1)$ возможных значений магнитного квантового числа. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Для s -подуровня $l=0$ и потому m_l имеет единственное значение: $m_l = 0$. Таким образом, на s -подуровне имеется единственная s -орбиталь и она расположена симметрично относительно ядра атома. Для p -подуровня $l=1$ и m_l приобретает три значения: $-1, 0, 1$, т. е. p -подуровень имеет три p -орбитали и они ориентированы по трем осям координат. d -подуровень с $l=2$ имеет пять значений m_l : $-2, -1, 0, 1, 2$ и, следовательно, пять d -орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям. f -подуровень с $l=3$ имеет семь значений m_l : $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$, т. е. семь f -орбиталей. Число ориентаций f -орбиталей равно семи.

Условно АО обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки). Соответственно для s -подуровня имеется одна АО, для p -подуровня – три АО, $\square\square\square$ для d -подуровня $\square\square\square\square\square$ пять АО, для f -подуровня $\square\square\square\square\square\square\square$ семь АО.

Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность которых от ядра характеризуется значением главного квантового числа n ; уровни состоят из подуровней, число которых для каждого уровня не превышает значение n ; в свою очередь подуровень состоит из орбиталей, количество которых задается числом значений магнитного квантового числа m_l . Квантовые числа n, l, m_l характеризуют орбиталь.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». **Спиновое квантовое число m_s** характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками $\downarrow\uparrow$.

Четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Согласно **принципу Паули** в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Принцип

Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m_l , электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s . Но m_s может иметь только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами [1]. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l+1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число АО		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
$K (n=1)$	$s (l=0)$	0	1	1	2	2
$L (n=2)$	$s (l=0)$	0	1	4	2	8
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
$M (n=3)$	$s (l=0)$	0	1	9	2	18
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
$N (n=4)$	$s (l=0)$	0	1	16	2	32
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
	$f (l=3)$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7		14	

Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с **принципом минимальной энергии**, согласно которому электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Очередность орбиталей по энергии определяется **правилом Клечковского**: увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$, а при равной сумме $(n+l)$ – в порядке возрастания n .

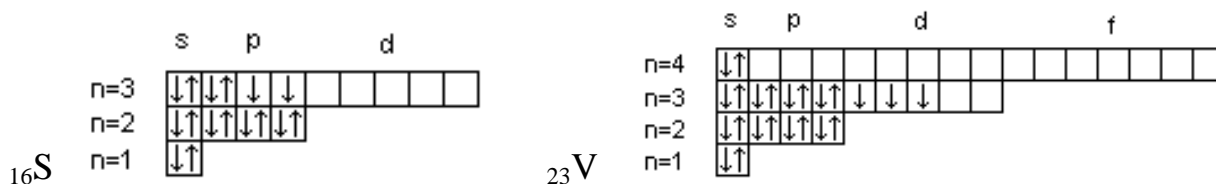
Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его **электронной конфигурацией**. При запи-

си электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами s, p, d, f . Число электронов в подуровне обозначается цифрой, которая записывается сверху у символа подуровня. Например, электронная конфигурация атома серы имеет вид: ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, а ванадия ${}_{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

Химические свойства атомов определяются, в основном, строением наружных энергетических уровней, которые называются *валентными*. Полностью завершённые энергетические уровни в химическом взаимодействии не участвуют. Поэтому часто для краткости записи электронной конфигурации атома их обозначают символом предшествующего благородного газа. Так, для серы: $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$; для ванадия: $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$. Одновременно сокращённая запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

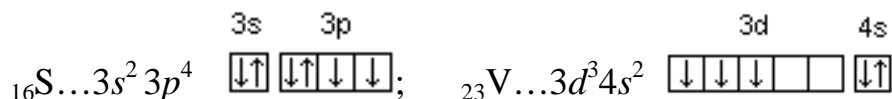
В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: s -, p -, d -, f -элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется s -подуровень внешнего уровня, называются s -элементами. У s -элементов валентными являются s -электроны внешнего энергетического уровня. У p -элементов последним заполняется p -подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на p - и s -подуровнях внешнего уровня. У d -элементов в последнюю очередь заполняется d -подуровень предвнешнего уровня и валентными являются s -электроны внешнего и d -электроны предвнешнего энергетического уровней. У f -элементов последним заполняется f -подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Электронная конфигурация атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$. Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется **правилом Хунда**: *в пределах подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным*. Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

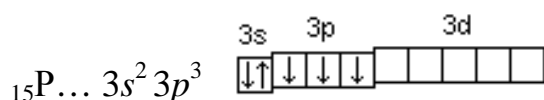


Суммарный спин p -электронов третьего энергетического уровня атома серы равен $\Sigma m_s = 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1$; d -электронов атома ванадия – $\Sigma m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$.

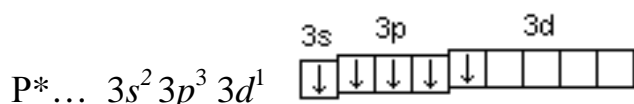
Часто изображают графически не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны, например



При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии наряду с заполненными изображают вакантные валентные орбитали. Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеется одна s -АО, три p -АО и пять d -АО. И электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:



Валентность фосфора, определяемая числом неспаренных электронов, равна 3. При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов состояния $3s$ и один из электронов с s -подуровня может перейти на d -подуровень:



При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Запишите электронную конфигурацию атома титана. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне Ti?

Решение. Порядковый номер титана (Ti) в периодической системе 22. Следовательно, положительный заряд ядра равен +22 и столько же электронов в атоме титана. Поскольку титан находится в 4 периоде, электроны располагаются

на 4-х энергетических уровнях следующим образом: ${}_{22}\text{Ti}$ 2e, 8e, 10e, 2e. Запись электронной конфигурации атома титана по уровням и подуровням имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

В соответствии с правилом Хунда электроны на d -подуровне у атома титана располагаются следующим образом: $\overset{3d}{\boxed{\downarrow\downarrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}}$.

Очевидно, что на предвнешнем энергетическом уровне атома титана содержится три свободные d -орбитали.

Пример 2.2. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l, m_l, m_s ? Приведите примеры.

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Два электрона, характеризующиеся одинаковыми значениями трех квантовых чисел l, m_l, m_s , должны отличаться главным квантовым числом n . Например, в атоме фтора, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^5$, для электронов $1s^1$ и $2s^1$ квантовые числа будут иметь следующие значения:

$$\text{Для } 1s^1 \quad n = 1, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = 1/2.$$

$$\text{Для } 2s^1 \quad n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = 1/2.$$

Пример 2.3. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $5d$ или $6s$; $4f$ или $6p$?

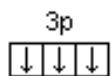
Решение. Последовательность заполнения орбиталей осуществляется в соответствии с правилом Клечковского и определяется суммой $(n+l)$. Для подуровня $5d$ сумма $(n+l)$ равна $(5+2) = 7$, для подуровня $6s$ $(6+0) = 6$. В первую очередь заполняются орбитали с меньшей энергией, следовательно, вначале заполняется $6s$, потом $5d$. Для подуровней $4f$ и $6p$ сумма $(n+l)$ одинакова $(4+3) = 7$ и $(6+1) = 7$. При одинаковом значении суммы $(n+l)$ раньше заполняется подуровень с меньшим n , следовательно, $4f$.

Пример 2.4. Запишите электронную конфигурацию ионов Fe^{3+} и S^{2-} .

Решение. Электронная конфигурация атома железа ${}_{26}\text{Fe}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Если атом железа отдаст три электрона, он превратится в ион: $\text{Fe}^0 - 3e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В первую очередь атом отдает электроны с более высокого энергетического уровня и подуровня. Электронная конфигурация ионов Fe^{3+} имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. Электронная конфигурация атома серы ${}_{16}\text{S}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Приняв два электрона $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$, атом серы превращается в ион S^{2-} , электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Пример 2.5. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3p^3$.

Решение. Изобразим графически распределение электронов состояния $3p^3$:



$m_l = -1 \ 0 \ 1$. Каждый электрон в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел: n , l , m_l , m_s . Главное квантовое число n обозначается арабской цифрой. Для указанных электронов главное квантовое число n равно 3. Электроны находятся на p -подуровне, следовательно, для всех трех электронов $l=1$. Три электрона находятся на разных орбиталях, которые ориентированы по трем разным направлениям. Ориентацию AO в пространстве определяет магнитное квантовое число m_l , значение которого зависит от орбитального квантового числа l . Если $l=1$, m_l принимает значение -1 , 0 , 1 (значение m_l указано под каждой орбиталью). Спиновое квантовое число m_s принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Таким образом, электроны состояния $3p^3$ характеризуются следующими квантовыми числами:

$$n = 3, \ l = 1, \ m_l = -1, \ m_s = 1/2 \ (\text{или } -1/2)$$

$$n = 3, \ l = 1, \ m_l = 0, \ m_s = 1/2 \ (\text{или } -1/2)$$

$$n = 3, \ l = 1, \ m_l = 1, \ m_s = 1/2 \ (\text{или } -1/2)$$

Контрольные вопросы

21. Запишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 28. Покажите распределение валентных электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $3d$ или $4s$; $5p$ или $4d$? Почему? Запишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 39.

23. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем уровне последнего элемента?

24. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 27 и 33. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элемента?

25. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электрона в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома бария?

26. На основании электронных конфигураций атомов хлора и марганца охарактеризуйте их валентные возможности в основном и возбужденном состояниях.

27. В чем заключается принцип Паули? Может ли на подуровне p находиться 8, а на подуровне d 13 электронов? Почему? Напишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 51 и укажите его валентные электроны.

28. Запишите электронные конфигурации атомов и ионов: а) Na^0 , Na^+ ; б) Se^0 , Se^{2-} ; в) Mn^0 , Mn^{2+} .

29. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма $(n+l)$ равна: а) 5; б) 6; в) 7?

30. Сколько электронов на внешнем энергетическом уровне в атоме ${}_{49}\text{In}$? Покажите их расположение в квантовых ячейках и охарактеризуйте квантовыми числами.

31. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s четырех электронов.

32. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , m_l и m_s ? Приведите примеры.

33. Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации: а) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2s^2$; д) $2d^5$; е) $5d^2$; ж) $3f^{12}$; з) $2p^4$; и) $3p^7$.

34. Запишите электронные конфигурации нейтральных атомов по заданным электронным конфигурациям ионов: а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (Э^-); б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$ (Э^{3+}); в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ (Э^{2-}); г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$ (Э^{2+}). Укажите символы и названия элементов, для которых приведены электронные конфигурации.

35. Сколько электронов содержит атом, если следующий электрон должен сделать выбор между $5p$ и $4d$ АО? Какую из них и почему он предпочтет? Атом какого элемента при этом образуется? Напишите его электронную конфигурацию в основном и возбужденном состояниях.

36. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3d^5$.

37. Покажите графически распределение электронов в атомах на f -подуровне с конфигурацией f^7 в основном состоянии. Каково максимальное число ориентаций f -орбиталей в пространстве?

38. Внешний энергетический уровень атома выражается конфигурацией ... $5s^25p^2$. Напишите его полную электронную конфигурацию. Какой это элемент? Сколько свободных p -орбиталей содержится на внешнем энергетическом уровне этого элемента?

39. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а) $1s^22s^22p^53s^1$; б) $1s^22s^22p^6$; в) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^4$; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$; д) $1s^22s^22p^63s^23d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные конфигурации?

40. Назовите элементы, внешний энергетический уровень атомов которых выражается электронной конфигурацией np^4 . Напишите полную электронную конфигурацию атома одного из этих элементов и укажите электронное семейство.

3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии **периодического закона**, современная формулировка которого такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов*. Наглядным выражением закона служит периодическая система Д. И. Менделеева.

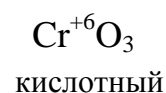
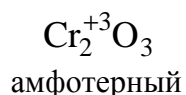
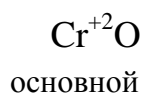
Периодическая система состоит из периодов и групп. **Периодом** называется *последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода)*. Все периоды начинаются с s -элемента и заканчиваются p -элементом (у первого периода s -элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2–8–18–32 соответствует максимально возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 элек-

трона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, обладающие сходными свойствами. Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов. Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет высшую степень окисления элемента. Группы делятся на подгруппы – главные и побочные. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены *s*-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III-VIII группы). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее их число равно номеру группы. В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями.

В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. Валентные электроны в атомах *d*-элементов находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления – кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий:



Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и их гидроксидов. У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$\text{Э}_2^{+1}\text{O}^{-2}$	$\text{Э}^{+2}\text{O}$	$\text{Э}_2^{+3}\text{O}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{O}_2$	$\text{Э}_2^{+5}\text{O}_5$	$\text{Э}^{+6}\text{O}_3$	$\text{Э}_2^{+7}\text{O}_7$
Формула гидроксида	ЭОН	$\text{Э}(\text{OH})_2$	$\text{Э}(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
	<i>основания</i>			<i>кислоты</i>			

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений (гидриды)

Подгруппа	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Формула гидроксида	$\text{Э}^{+1}\text{H}^{-1}$	$\text{Э}^{+2}\text{H}_2^{-1}$	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$	$\text{Э}^{-4}\text{H}_4^{+1}$	$\text{Э}^{-3}\text{H}_3^{+1}$	$\text{H}_2^{+1}\text{Э}^{-2}$	$\text{H}^{+}\text{Э}^{-1}$
	<i>твердые</i>			<i>газообразные</i>			

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, сродство к электрону.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется **энергией ионизации** ($E_{\text{и}}$). В результате ионизации атом превращается в положительно заряженный ион $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+$. $E_{\text{и}}$ выражается в электрон-вольтах (эВ) и является мерой *восстановительной способности* элемента. Чем меньше $E_{\text{и}}$, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В главных

подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Восстановительная активность *s*- и *p*-элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера $E_{и}$ увеличивается, восстановительная активность *d*-элементов понижается.

Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион, называется **средством к электрону** (E_e). $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^-$. E_e выражается в эВ и является мерой окислительной способности элемента. Чем больше E_e , тем сильнее выражены окислительные свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента E_e по периодам возрастает, по группам уменьшается. Наибольшим средством к электрону обладают фтор, кислород, хлор. Они же являются и самими сильными окислителями.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют фосфор, сера, хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня $3s^23p^3$; $3s^23p^4$; $3s^23p^5$.

Таблица 3.1. Степени окисления фосфора, серы, хлора

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
P	+5	-3	H_3PO_4 ; PH_3
S	+6	-2	SO_3 ; Na_2S
Cl	+7	-1	HClO_4 ; HCl

Для большинства элементов главных подгрупп высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент, а низшая степень окисления равна разности $N-8$, где N – номер группы. Ответ на вопрос задачи см. в табл. 3.1.

Пример 3.2. На каком основании марганец и бром расположены в одном периоде (4), одной VII группе, но разных подгруппах – А и В?

Решение. Электронная конфигурация атомов марганца и брома соответственно – ${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}]3d^5 4s^2$; ${}_{35}\text{Br} [\text{Ar}]4s^2 4p^5$. Количество заполняющихся энергетических уровней в атомах указанных элементов равно 4, значит это элементы 4 периода. Сумма валентных электронов у каждого атома равна 7, следовательно, это элементы VII группы. Но валентные электроны атома марганца расположены на $4s$ -подуровне внешнего и d -подуровне предвнешнего уровня, значит, это d -элемент и расположен в побочной подгруппе (B). Валентные электроны атома брома находятся на p - и s -подуровнях внешнего уровня. Следовательно, это p -элемент и расположен в главной подгруппе (A).

Пример 3.3. У какого из элементов четвертого периода – ванадия или мышьяка – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом?

Решение. Электронные конфигурации атомов данных элементов ${}_{23}\text{V} [\text{Ar}]3d^3 4s^2$; ${}_{33}\text{As} [\text{Ar}]4s^2 4p^3$. Ванадий – d -элемент VB-группы, а мышьяк – p -элемент VA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома ванадия два электрона, а у атома мышьяка – пять. Принадлежность элемента к металлам или неметаллам определяется, в основном, числом электронов на внешнем энергетическом уровне. Атомы металлов на внешнем уровне содержат 1–2, реже 3 электрона. Металлы проявляют только восстановительные свойства и, отдавая свои электроны, переходят в положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Атомы неметаллов на внешнем энергетическом уровне имеют 4–7 электронов. Они могут как принимать электроны, т. е. выступать в качестве окислителей, так и отдавать электроны, т. е. быть восстановителями. У неметаллов окислительная функция выражена сильнее, чем восстановительная. Атомы неметаллов образуют отрицательно заряженные ионы. Таким образом, ванадий, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для мышьяка более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих p - и d -элементы, является преобладание металлических свойств у d -элементов. Следовательно, металлические свойства у ванадия выражены сильнее, чем у мышьяка. Газообразное соединение с водородом образует неметалл мышьяк (As^{-3}H_3).

Пример 3.4. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле ЭO_3 , образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 1,54%.

Решение. Вычислим содержание элемента в гидриде, приняв массу гидрида за 100%: $100 - 1,54 = 98,46\%$, т. е. на 98,46 частей массы элемента приходится 1,54 частей массы водорода или на 98,46 г элемента приходится 1,54 г водорода. Зная, что молярная масса эквивалентов водорода равна 1 г/моль, определим молярную массу эквивалентов элемента в гидриде по закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{эл-та}}}{m_{\text{H}}} = \frac{M_{\text{эк(эл-та)}}}{M_{\text{эк(H)}}}; \quad \frac{98,46}{1,54} = \frac{M_{\text{эк(эл-та)}}}{1}; \quad M_{\text{эк(эл-та)}} = 63,9 \text{ г/моль.}$$

Элемент образует высший оксид ЭO_3 , следовательно, он находится в VI группе. Его высшая степень окисления в соединении с кислородом +6, а низшая – в соединении с водородом –2. Находим молярную массу элемента из соотношения: $M_{\text{эк}} = \frac{M}{|\text{с.о.}|}$. $M = 63,9 \cdot 2 = 127,8$ г/моль. Следовательно, искомая молярная масса элемента 127,8, а элемент – теллур.

Контрольные вопросы

41. Исходя из положения марганца, рубидия, мышьяка в периодической системе, составьте формулы оксидов, отвечающих их высшей степени окисления, и соответствующих им гидроксидов.

42. У какого из *p*-элементов VII группы – хлора или иода – сильнее выражены неметаллические свойства? Почему? Исходя из высшей степени окисления элементов, напишите формулы кислородсодержащих кислот. Какая из них более сильная?

43. У какого элемента пятого периода – молибдена или теллура – сильнее выражены металлические свойства? Ответ мотивируйте, записав электронные конфигурации атомов этих элементов. Какой из них образует газообразное соединение с водородом? Составьте формулу этого соединения.

44. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: а) Mg(OH)_2 или Ba(OH)_2 ; б) Ca(OH)_2 или Co(OH)_2 ; в) Ca(OH)_2 или Zn(OH)_2 ? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида цинка.

45. Один из элементов III группы образует оксид с массовой долей кислорода 25,6%. Рассчитайте молярную массу элемента и назовите этот элемент. (Ответ: 69,7 г/моль).

46. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления.

47. Что называется энергией ионизации? Как изменяется восстановительная активность элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему? Значения энергии ионизации элементов I группы соответственно равны (в эВ): Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2. У элементов какой подгруппы восстановительные свойства выражены более резко?

48. Назовите элемент по следующим данным: а) элемент 4 периода, высший оксид $\text{Э}_2\text{O}_7$, с водородом образует газообразное соединение HЭ ; б) элемент 5 периода, высший оксид ЭO_2 , с водородом газообразных соединений не образует; в) элемент 4 периода, высший оксид ЭO , с водородом дает солеобразное соединение ЭH_2 .

49. Исходя из положения элемента в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: как изменяется сила кислот в рядах: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$; б) $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$?

50. Что называется сродством к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов?

51. Вычислите массовую долю (в %) элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия. (Ответ: 62,2%; 76,9%; 74,8%; 82,7%).

52. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

53. Почему элементы №39 и №49 расположены в одном периоде (5), одной III группе, но разных подгруппах – А и В?

54. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле $\text{Э}_2\text{O}_5$, образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 8,82%. (Ответ: 31 г/моль).

55. Напишите формулы высших оксидов и их гидроксидов для элементов с порядковыми номерами 4; 37; 75. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер гидроксида бериллия.

56. Какие водородные соединения образуют *p*-элементы третьего периода? Как изменяются кислотные свойства этих соединений в периоде слева направо?

57. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$; б) CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

58. Какую низшую степень окисления проявляют кремний, азот, селен, бром? Составьте формулы соединения магния с данными элементами в этой их степени окисления.

59. Исходя из положения элементов в периодической системе и их степеней окисления, дайте мотивированный ответ, какой из оксидов должен быть более сильным окислителем: а) CrO_3 или WO_3 ? б) V_2O_3 или Tl_2O_3 ?

60. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, мышьяк, теллур и йод? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

4. Энергетика и направление химических процессов

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются экзотермическими, а с поглощением теплоты – эндотермическими. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

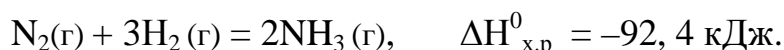
Тепловой эффект реакции, протекающей в условиях $p=\text{const}$, $T=\text{const}$, равен изменению энтальпии системы ΔH и измеряется в кДж. При экзотермической реакции энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$, а при эндотермической – энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпию реакции называют **стандартной** и обозначают ΔH^0 или ΔH^0_{298} . Верхний индекс отвечает стандартному давлению (101кПа), нижний

индекс соответствует стандартной температуре, принятой по международному соглашению, равной 298 К.

Уравнения химических реакций, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими.

Например, термохимическое уравнение:



показывает, что при взаимодействии 1 моль N_2 и 3 моль H_2 образуется 2 моль NH_3 и выделяется количество теплоты, равное 92,4 кДж.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса**: *тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.* Часто в термохимических расчетах применяют **следствие из закона Гесса**: *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.* Например, стандартная энтальпия реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = (c\Delta_f H_{\text{C}}^0 + d\Delta_f H_{\text{D}}^0) - (a\Delta_f H_{\text{A}}^0 + b\Delta_f H_{\text{B}}^0),$$

где $\Delta_f H^0$ – стандартная энтальпия образования соединения.

Стандартной энтальпией образования называется *стандартная энтальпия реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101 кПа.* Обозначается $\Delta_f H_{298}^0$ или $\Delta_f H^0$ (температуру 298 К можно опустить), измеряется в кДж/моль. $\Delta_f H^0$ простых веществ равна нулю.

Направление протекания химической реакции определяет энергия Гиббса (ΔG). При $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ реакция самопроизвольно протекает в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса. Если $\Delta G < 0$, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении невозможно. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом направлении, так и в обратном и система находится в состоянии равновесия. Изменение $\Delta G_{\text{х.р}}^0$ не зависит от пути процесса и может быть рассчитано по следствию из закона Гесса: *изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных*

веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, стандартная энергия Гиббса реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta G^0_{x.p.} = (c\Delta_f G^0_C + d\Delta_f G^0_D) - (a\Delta_f G^0_A + b\Delta_f G^0_B),$$

где $\Delta_f G^0$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества. Она относится к 1 моль вещества и измеряется в кДж/моль. Энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. $\Delta G^0_{x.p.}$ имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в кДж.

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции может быть также вычислено по уравнению:

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T\Delta S^0_{x.p.},$$

где T – абсолютная температура, $\Delta S^0_{x.p.}$ – изменение энтропии.

Энтропия – является мерой неупорядоченности состояния системы. Энтропия – это стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Энтропия возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация), сопровождаются уменьшением энтропии. Измеряется энтропия в Дж/моль·К.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии в результате протекания химической реакции $aA + bB = cC + dD$ равно:

$$\Delta S^0_{x.p.} = (cS^0_C + dS^0_D) - (aS^0_A + bS^0_B)$$

При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, характеризующая стремление системы к порядку, и энтропия, характеризующая стремление системы к беспорядку. Если тенденции к порядку и беспорядку в системе одинаковы, то $\Delta H^0_{x.p.} = T\Delta S^0_{x.p.}$, что является условием равновесного состояния системы. Если пренебречь изменениями $\Delta H^0_{x.p.}$ и $\Delta S^0_{x.p.}$ с увеличением температуры, то можно определить температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов

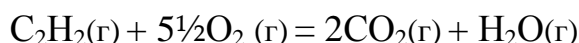
$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{\Delta S_{\text{х.р.}}^0}$$

Примеры решения задач

При решении задач этого раздела следует пользоваться табл. 1 приложения.

Пример 4.1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения ацетилена, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 л ацетилена (н.у.)?

Решение. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению:

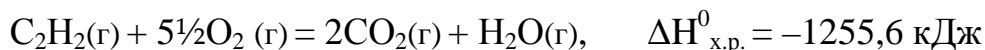


Пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными из табл.1, вычисляем тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = (2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 + 5\frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = [2(-393,5) + (-241,8)] - (226,8 + 5\frac{1}{2} \cdot 0) = -1255,6 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена имеет вид:

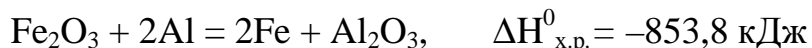


Тепловой эффект обычно относят к одному молю вещества. Следовательно, при сжигании 1 моль C_2H_2 выделяется 1255,6 кДж. Однако, по условию задачи сжигается 10 л ацетилена, что составляет $10 / 22,4 = 0,446$ моль C_2H_2 , где 22,4 л/моль – мольный объем любого газа при нормальных условиях. Таким образом, при сгорании 0,446 моль (10 л) C_2H_2 выделится $0,446 \cdot (-1255,6) = -560$ кДж теплоты.

Пример 4.2. Реакция идет по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 256,1 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 .

Решение. Число молей Fe_2O_3 , содержащихся в 48 г Fe_2O_3 , составляет $48 / 160 = 0,3$ моль, где 160 г/моль – молярная масса Fe_2O_3 . Так как тепловой эффект относят к 1 моль вещества, то тепловой эффект данной реакции равен $-256,1 / 0,3 = -853,7$ кДж. Запишем термохимическое уравнение этой реакции



Формула для расчета теплового эффекта данной реакции имеет вид:

$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = (2\Delta_f H_{\text{Fe}}^0 + \Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0) - (\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 2\Delta_f H_{\text{Al}}^0)$, отсюда находим $\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0$

$$\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 2\Delta_f H_{\text{Fe}}^0 + \Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 2\Delta_f H_{\text{Al}}^0 - \Delta H_{\text{x.p.}}^0.$$

После подстановки справочных данных из табл.1 получаем

$$\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 2 \cdot 0 - 1676 - 2 \cdot 0 + 853,8 = -822,2 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции равен $-853,8$ кДж, а $\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0$ составляет $-822,2$ кДж/моль.

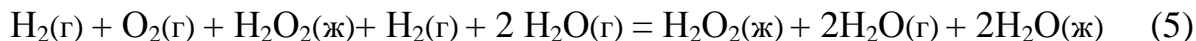
Пример 4.3. Исходя из термохимических уравнений



рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить: $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \quad \Delta H_{(4)}^0 = ? \quad (4)$

В уравнения (1), (2), (3) входят $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, которые не входят в уравнение (4). Чтобы исключить их из уравнений (1), (2), (3), умножим уравнение (3) на 2 и сложим все три уравнения:



После преобразования уравнения (5) и деления его на 2 получаем искомое уравнение (4). Аналогичные действия проделаем с тепловыми эффектами:

$$\frac{\Delta H_{(1)}^0 + \Delta H_{(2)}^0 + \Delta H_{(3)}^0 \cdot 2}{2} = \Delta H_{(4)}^0.$$

В результате получаем: $\frac{-187 - 297 - 44 \cdot 2}{2} = -286 \text{ кДж};$ т.е. $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0$ равна -286 кДж/моль .

Пример 4.4. Определите температуру, при которой установится равновесие в системе $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

Решение. Для определения температуры, при которой установится равновесие, воспользуемся уравнением: $T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{x.p.}}^0}{\Delta S_{\text{x.p.}}^0}$. Для этого сначала вычисляем

$\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ по формулам:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = (\Delta_f H_{\text{CaO}}^0 + \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0) - \Delta_f H_{\text{CaCO}_3}^0,$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (S_{\text{CaO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0) - S_{\text{CaCO}_3}^0$$

Используя справочные данные из табл.1, получаем

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = [-635,5 + (-393,5)] - (-1207,1) = 178,1 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (39,7 + 213,7) - 92,9 = 160,5 \text{ Дж/К или } 0,1605 \text{ кДж/К}$$

Отсюда, температура, при которой устанавливается равновесие:

$$T_{\text{равн}} = 178,1 / 0,1605 = 1109,5 \text{ К}$$

Пример 4.5. Вычислите $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$, $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ и ΔG_{T}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$.

Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температуре 298 и 1000 К? Зависимостью $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ от температуры пренебречь.

Решение. Вычисляем $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$.

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = (3\Delta_f H_{\text{CO}}^0 + 2\Delta_f H_{\text{Fe}}^0) - (\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3\Delta_f H_{\text{C}}^0)$$

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = [3(-110,5) + 2 \cdot 0] - [-822,2 + 3 \cdot 0] = -331,5 + 822,2 = +490,7 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (2S_{\text{Fe}}^0 + 3S_{\text{CO}}^0) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3S_{\text{C}}^0)$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,5) - (89,9 + 3 \cdot 5,7) = 539,9 \text{ Дж/К или } 0,540 \text{ кДж/К}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T\Delta S_{\text{x.p.}}^0$$

$$\Delta G_{298}^0 = 490,7 - 298 \cdot 0,540 = +329,8 \text{ кДж}$$

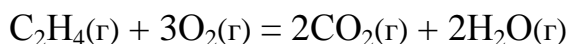
$$\Delta G_{1000}^0 = 490,7 - 1000 \cdot 0,540 = -49,3 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G_{298}^0 > 0$, а $\Delta G_{1000}^0 < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 298 К.

Контрольные вопросы

61. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{H}_2(\text{г})$, в результате которой образуются $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л CO (условия нормальные)? (Ответ: 206,2 кДж; 920, 5 кДж).

62. Реакция горения этилена выражается уравнением



При сгорании 1 л C_2H_4 (н.у.) выделяется 59,06 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования этилена. (Ответ: 52,3 кДж/моль).

63. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз? (*Ответ:* 5,2).

64. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена, если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды. (*Ответ:* 9248,8 кДж).

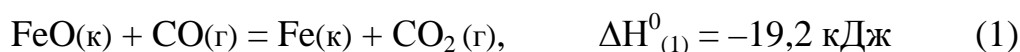
65. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Вычислите тепловой эффект этой реакции и напишите термохимическое уравнение. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л этилена (н.у.)? (*Ответ:* 45,8 кДж; 204,5 кДж).

66. Вычислите, какое количество теплоты выделилось при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. (*Ответ:* 2554,5 кДж).

67. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,27 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (*Ответ:* $-986,2$ кДж/моль).

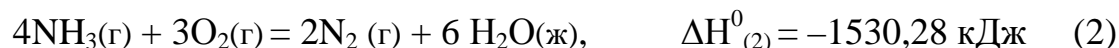
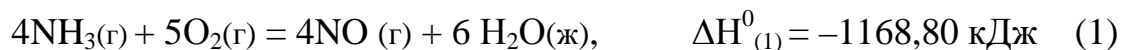
68. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определите стандартную энтальпию образования CuO . (*Ответ:* -162 кДж/моль).

69. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



(*Ответ:* 22 кДж)

70. Вычислите стандартную энтальпию образования NO из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:



(*Ответ:* 90,37 кДж)

71. Рассчитайте стандартную энтропию оксида железа (III), если известно изменение энтропии реакции $4\text{FeO}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -260,4$ кДж (*Ответ:* 89,9 Дж/моль К).

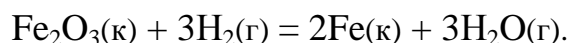
72. При какой температуре наступит равновесие в системе $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$, $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -128,05 \text{ кДж}$? (Ответ: 385,8К).

73. Определите количество теплоты, выделившейся при взаимодействии 50 г фосфорного ангидрида с водой по реакции $\text{P}_2\text{O}_5(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{HPO}_3(\text{ж})$, если тепловые эффекты реакции равны



(Ответ: 65,8 кДж).

74. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и ΔG^0_{T} реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 1500 К? Зависимостью $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ от температуры пренебречь.

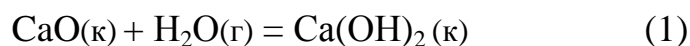
(Ответ: +96,8 кДж; 138,8 Дж/К; 27,3 кДж; -111,7 кДж).

75. Определите стандартную энтальпию образования пентахлорида фосфора из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:



(Ответ: -369,4 кДж/моль)

76. Рассчитайте энергию Гиббса химических реакций, протекающих по уравнениям:



и определите, какой из двух оксидов CaO или P_2O_5 при стандартных условиях лучше поглощает водяные пары. (Ответ: -65,5 кДж; -205,2 кДж).

77. Вычислите значения $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ следующих реакций восстановления оксида железа (III)



Протекание какой из этих реакций наиболее вероятно?

(Ответ: +55 кДж; +298,4 кДж; -31,1 кДж).

78. Пользуясь значениями $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$, вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{PbO}_2 + \text{Pb} = 2\text{PbO}$. Определите, возможна ли эта реакция при 298 К? (Ответ: -158 кДж.).

79. Какой из двух процессов разложения нитрата аммония наиболее вероятен при 298 К?



Ответ обоснуйте, рассчитав $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$. (Ответ: $-169,1$ кДж; $-273,3$ кДж.).

80. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования NH_3 , исходя из значений энтальпии образования NH_3 и изменения энтропии (ΔS^0) реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{NH}_3 (\text{г})$. (Ответ: $-16,7$ кДж/моль).

5. Химическая кинетика и равновесие

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. **Скоростью химической реакции** называют *изменение количества вещества в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)*. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается **законом действия масс**: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Для реакции $n\text{A} + m\text{B} = g\text{AB}$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = kC_{\text{A}}^n C_{\text{B}}^m,$$

где v – скорость химической реакции; C_{A} и C_{B} – концентрации реагирующих веществ; n , m – коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции. Значение константы скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В случае гетерогенных реакций концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс. Например, для реакции горения углерода $\text{C} (\text{к}) + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г})$ закон действия масс запишется так: $v = kC_{\text{O}_2}$

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Согласно **правилу Вант-Гоффа**: *при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2-4 раза*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_2 и v_1 – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают только в прямом направлении – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, при этом ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Для обратимых процессов закон действия масс может быть сформулирован в следующем виде: отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре. Эта величина называется константой равновесия. Равновесные концентрации принято обозначать не символом «С», а формулой вещества, помещенной в квадратные скобки, например, $C_A^2 = [A]^2$, а константу равновесия, выражаемую через концентрации – K_C . Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$K_C = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

Если реакция протекает между газами, то вместо концентраций можно пользоваться парциальным давлением газов, и константа равновесия в этом случае обозначается символом K_P .

$$K_P = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}$$

K_P и K_C связаны между собой соотношением $K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu}$, где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ моль·К; T – абсолютная

температура; $\Delta\nu$ – разность между числом молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения. Например, для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

$$\Delta\nu = 2 - 4 = -2 \quad K_p = K_c (RT)^{-2}$$

В реакциях, протекающих без изменения объема, $K_p = K_c$.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока условия равновесия, при которых оно установилось, сохраняются постоянными. При изменении условий равновесия прямая и обратная реакция начинают протекать с разными скоростями и равновесие нарушается. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравниваются и в системе вновь наступит равновесие, но уже с новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется смещением равновесия.* Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

При увеличении концентрации исходных веществ или уменьшении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону продуктов реакции. При увеличении концентраций продуктов реакции или уменьшении концентраций исходных веществ равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Когда в реакциях участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении давления. При увеличении давления в системе равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с возрастанием числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, при понижении – в направлении экзотермической реакции.

Примеры решения задач

Пример 5.1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $2\text{A} + \text{B} = \text{D}$. Начальные концентрации составляют: $C_A = 5$ моль/л, $C_B = 3,5$ моль/л.

Константа скорости равна 0,4. Вычислите скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 60% вещества А.

Решение. По закону действия масс $v = kC_A^2C_B$. В начальный момент скорость $v_1 = 0,4 \cdot 5^2 \cdot 3,5 = 35$. По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 60% вещества А, т. е. концентрация вещества А станет равной $5 \cdot 0,6 = 3$ моль/л. Значит, концентрация А уменьшилась на $5 - 3 = 2$ моль/л. Так как А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, то концентрация вещества В уменьшилась на 1 моль и стала равной $3,5 - 1 = 2,5$ моль/л. Следовательно, $v_2 = 0,4 \cdot 3^2 \cdot 2,5 = 9$.

Пример 5.2. При 323 К некоторая реакция заканчивается за 30 с. Определите, как изменится скорость реакции и время ее протекания при 283 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Решение. По правилу Вант-Гоффа находим, во сколько раз изменится скорость реакции:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{283 - 323}{10}} = 2^{-4} = \frac{1}{16}.$$

Скорость реакции уменьшается в 16 раз. Скорость реакции и время ее протекания связаны обратно пропорциональной зависимостью. Следовательно, время протекания данной реакции увеличится в 16 раз и составит $30 \cdot 16 = 480$ с = 8 мин.

Пример 5.3. При некоторой температуре в системе $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ равновесные концентрации составляли (моль/л): $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 1,7$; $[NH_3] = 2,6$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}. \text{ Подставляя данные задачи, получаем } K_C = \frac{(2,6)^2}{1,5 \cdot (1,7)^3} = 0,92.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. Согласно уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2 . По условию задачи образовалось 2,6 моль NH_3 , на что израсходовалось 1,3 моль N_2 . Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную концентрацию $C_{N_2} = 1,5 + 1,3 = 2,8$ моль/л.

По уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 необходимо 3 моль H_2 , а для получения 2,6 моль NH_3 требуется $3 \cdot 2,6 / 2 = 3,9$ моль H_2 . Исходная концентрация водорода равна $C_{\text{H}_2} = 1,7 + 3,9 = 5,6$ моль/л. Таким образом, $K_C = 0,92$, исходные концентрации составляли $C_{\text{N}_2} = 2,8$ моль/л, $C_{\text{H}_2} = 5,6$ моль/л.

Пример 5.4. Реакция протекает по уравнению $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{D} + \text{F}$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ А и В соответственно равны 2 и 1,2 моль/л, а константа равновесия реакции $K_C = 1$.

Решение. Так как все вещества в данной реакции реагируют в одинаковых соотношениях, обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через x . К моменту установления равновесия образовалось x моль D и x моль F и соответственно $[\text{D}] = x$; $[\text{F}] = x$. По уравнению реакции на столько же уменьшились концентрации А и В, т. е. $[\text{A}] = 2 - x$; $[\text{B}] = 1,2 - x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия

$$K_C = \frac{[\text{D}][\text{F}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad ; \quad 1 = \frac{x \cdot x}{(2-x)(1,2-x)} \quad ; \quad x = 0,75.$$

Отсюда равновесные концентрации равны: $[\text{D}] = 0,75$ моль/л; $[\text{F}] = 0,75$ моль/л; $[\text{A}] = 2 - 0,75 = 1,25$ моль/л; $[\text{B}] = 1,2 - 0,75 = 0,45$ моль/л.

Пример 5.5. Объемный состав реакционной газовой смеси в момент равновесия для реакции $2\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B} + \text{D}$ был следующий: 89% А; 7% В; 4% D. Найдите K_p и K_C для этой реакции, если общее давление в системе при температуре 900 К равно 10^5 Па.

Решение. Для реакции, протекающих между газами, при вычислении константы равновесия удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов.

Для данной реакции парциальные давления составляют $P_A = 0,89 \cdot 10^5$ Па, $P_B = 0,07 \cdot 10^5$ Па, $P_D = 0,04 \cdot 10^5$ Па. Подставляем эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_B^2 P_D}{P_A^2} = \frac{(0,07 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,04 \cdot 10^5}{(0,89 \cdot 10^5)^2} = 24,74$$

K_C рассчитываем по уравнению: $K_P = K_C \cdot (RT)^{\nu}$. Так как для данной реакции

$$\Delta \nu = 3 - 2 = 1, \text{ то } K_C = \frac{K_P}{RT} = \frac{24,74}{8,314 \cdot 900} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^{-3}. \text{ Таким образом,}$$

$$K_P = 24,74; K_C = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 5.6. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если объем системы уменьшить в 3 раза?

Решение. В начальный момент времени скорости прямой и обратной реакции были следующие:

$$V_{пр} = \kappa_1 C_{SO_2}^2 C_{O_2} \quad V_{обр} = \kappa_2 C_{SO_3}^2.$$

При уменьшении объема в 3 раза концентрации всех веществ увеличатся в 3 раза. После увеличения концентрации скорость прямой реакции стала

$$v_{пр} = \kappa_1 \cdot (3C_{SO_2})^2 \cdot (3C_{O_2}) = \kappa_1 \cdot 9C_{SO_2}^2 \cdot 3C_{O_2} = 27\kappa_1 C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}, \text{ т. е. возросла в 27}$$

$$\text{раз; а скорость обратной } v_{обр} = \kappa_2 \cdot (3C_{SO_3})^2 = \kappa_2 \cdot 9C_{SO_3}^2 = 9\kappa_2 C_{SO_3}^2, \text{ т. е. возросла в}$$

9 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо).

Пример 5.7. В какую сторону сместится химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons D$, если повысить температуру на 30° ? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 3.

Решение. При повышении температуры на 30° скорость прямой реакции

$$\text{возрастет в } \frac{v_{2пр}}{v_{1пр}} = \gamma_{\frac{\Delta T}{10}} = 2^3 = 8 \text{ раз, а скорость обратной в}$$

$$\frac{v_{2обр}}{v_{1обр}} = \gamma_{\frac{\Delta T}{10}} = 3^3 = 27 \text{ раз. Так как скорость обратной реакции возросла в 27 раз,}$$

а скорость прямой в 8 раз, то равновесие этой реакции при повышении температуры сместится в сторону обратной реакции (влево).

Пример 5.8. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если в системе $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ уменьшить давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия? Если да, то в какую сторону?

Решение. До уменьшения давления выражения для скорости прямой и обратной реакции имели вид: $v_{пр} = \kappa_1 C_{NO}^2 C_{O_2} \quad v_{обр} = \kappa_2 C_{NO_2}^2$

При уменьшении давления в 2 раза концентрации всех реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза.

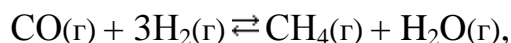
Тогда

$$v'_{\text{пр}} = k_1 \left(\frac{1}{2} C_{\text{NO}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{\text{O}_2}\right) = \frac{1}{8} k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \quad v'_{\text{обр}} = k_2 \left(\frac{1}{2} C_{\text{NO}_2}\right)^2 = \frac{1}{4} k_2 C_{\text{NO}_2}^2.$$

В результате уменьшения давления скорость прямой реакции уменьшилась в 8 раз, а скорость обратной в 4 раза. Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой и смещение равновесия произойдет в сторону обратной реакции, т. е. в сторону разложения NO_2 .

Контрольные вопросы

81. Как изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если концентрации исходных веществ и продуктов реакции уменьшить в 2 раза? В каком направлении сместится равновесие? (*Ответ:* 16; 4).

82. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/л; $[\text{NO}] = 1$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,5$ моль/л. Вычислите константу равновесия для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота. (*Ответ:* 3,125; 1,4 моль/л).

83. Реакция протекает по уравнению $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$. При некоторой температуре из 1 моль АВ, находящегося в закрытом сосуде емкостью 20 л, разлагается 0,6 моль АВ. Определите константу равновесия. (*Ответ:* 0,045).

84. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ равна 0,16 при 375 К. Равновесная концентрация NO_2 равна 0,09 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию N_2O_4 . Какая часть (в %) N_2O_4 разложилась к моменту наступления равновесия? (*Ответ:* 0,051 моль/л; 0,096 моль/л; 46,9%).

85. Рассчитайте равновесную концентрацию O_3 и константу равновесия в реакции $3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{г})$, если начальная масса O_2 равна 24 г, а равновесная концентрация O_2 равна 0,6 моль/л. (*Ответ:* 0,1 моль/л; 0,046).

86. Используя справочные данные табл. 1 приложения, рассчитайте ΔH^0 реакции, протекающей по уравнению $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ и определите, в какую сторону сместится равновесие при охлаждении системы.

87. Разложение пентахлорида фосфора происходит по реакции $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Равновесная газовая смесь содержит 30% Cl_2 по объему. Вычислите парциальные давления газов и K_p для этой реакции, если общее давление в системе составляет 100 кПа. (*Ответ:* 30 кПа; 30 кПа; 40 кПа; 22,5).

88. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ в гетерогенной системе $\text{FeO(к)} + \text{CO(г)} \rightleftharpoons \text{Fe(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$, если начальная концентрация CO составляла 2 моль/л, константа равновесия $K_C=0,6$. (*Ответ:* 1,25 моль/л; 0,75 моль/л.).

89. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрации веществ были (моль/л): $[\text{N}_2] = 0,3$; $[\text{H}_2] = 0,9$; $[\text{NH}_3] = 0,4$. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если давление увеличить в 4 раза. В каком направлении сместится равновесие? (*Ответ:* 256; 16).

90. В закрытом сосуде установилось равновесие $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Исходные концентрации оксида углерода и паров воды были соответственно равны 0,8 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO , H_2O и H_2 , если равновесная концентрация CO_2 равна 0,3 моль/л. Рассчитайте константу равновесия. (*Ответ:* 0,5 моль/л; 0,5 моль/л; 0,3 моль/л; 0,36).

91. Реакция разложения вещества AB выражается уравнением $2\text{AB} = \text{A}_2 + \text{B}_2$. Константа скорости данной реакции равна $2 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $\text{C}_{\text{AB}} = 0,32$ моль/л. Определите скорость в начальный момент и в тот момент, когда разложится 50% AB . (*Ответ:* $2,05 \cdot 10^{-5}$; $5,12 \cdot 10^{-6}$).

92. Реакция между веществами A и B выражается уравнением $\text{A} + 2\text{B} = \text{D}$. Начальные концентрации: $\text{C}_\text{A} = 0,3$ моль/л и $\text{C}_\text{B} = 0,4$ моль/л. Константа скорости равна 0,8. Вычислите, какова стала скорость реакции в тот момент, когда концентрация вещества A уменьшилась на 0,1 моль. (*Ответ:* $6,4 \cdot 10^{-3}$).

93. В начальный момент протекания реакции $\text{NiO(к)} + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Ni(к)} + \text{H}_2\text{O(г)}$ концентрации были равны (моль/л): $\text{C}_{\text{H}_2} = 0,5$; $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7$. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ, если $K_C = 5,66$. (*Ответ:* 0,33 моль/л; 1,87 моль/л.).

94. В реакторе при некоторой температуре протекает реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Определите константу равновесия, если в начальный момент $\text{C}_{\text{H}_2} = 2,15$ моль/л, $\text{C}_{\text{CO}_2} = 1,25$ моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 60% начального количества CO_2 . (*Ответ:* 0,8).

95. Определите, в какую сторону произойдет смещение равновесия реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при следующих воздействиях: а) увеличение давления; б) повышение температуры. Для ответа на вопрос б) рассчитайте $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$, используя справочные данные табл. 1 приложения.

96. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 30° , время протекания реакции увеличилось в 64 раза? (Ответ: 4).

97. Горение углерода и оксида углерода (II) выражаются уравнениями:



Как изменится скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 3 раза? (Ответ: 3; 27).

98. При 100°C некоторая реакция заканчивается за 10 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 3, рассчитайте, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 60°C ; при 150°C . (Ответ: 810 мин; 2,47 с).

99. В какую сторону сместится равновесие реакции $2\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{B}_2$, если повысить температуру на 40°C ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 4 и 3.

100. Рассчитайте K_p и K_c реакции $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при 500 К, если к моменту равновесия продиссоциировало 54% PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л. (Ответ: $2,64 \cdot 10^3$; 0,634).

6. Ионно-молекулярные реакции обмена

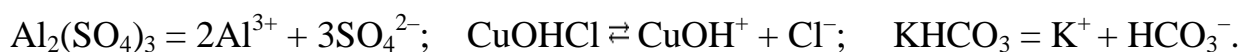
Ионные уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. **Электролиты** – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Распад молекул вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. **Кислоты** – это электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$. **Основания** – электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Существуют электролиты, которые могут диссоциировать по типу кислоты и по типу основания. Такие электролиты называются **амфотерными**. К ним относятся гидроксиды амфотерных элементов, а также гидроксиды металлов, находящихся

в промежуточной степени окисления, например, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и многие другие. Диссоциацию растворенной части амфотерного гидроксида по обоим типам можно представить следующей схемой:



В насыщенном водном растворе амфотерного гидроксида ионы H^+ , RO^- и R^+ , OH^- находятся в состоянии равновесия, поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с кислотами и с основаниями. При добавлении кислоты равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания, при добавлении основания – в сторону диссоциации по типу кислоты.

Соли – электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов, например:

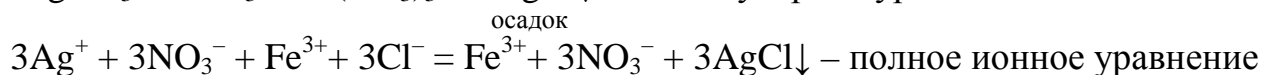


По способности к диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. У сильных электролитов в растворе диссоциируют на ионы практически все молекулы, у слабых – лишь часть молекул. К сильным электролитам относятся почти все соли, основания щелочных и щелочноземельных металлов, а из важнейших кислот HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 . К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, например, CH_3COOH , неорганические соединения H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HCN , HNO_2 , H_3PO_4 , HF , NH_4OH , H_2O и другие.

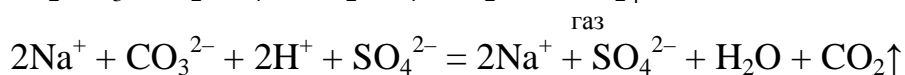
Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут практически необратимо, если в результате реакции образуются осадки, газы и слабые электролиты. Обычно такие реакции изображаются при помощи ионно-молекулярных уравнений, в которых осадки, газы, слабые электролиты пишутся в виде молекул, хорошо растворимые сильные электролиты – в виде ионов. Одинаковые ионы из обеих частей уравнения исключаются.

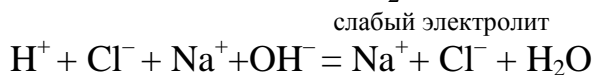
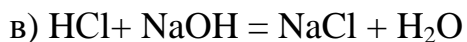
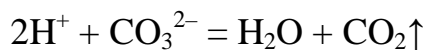
Рассмотрим типичные варианты реакций в растворах электролитов.

а) $3\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$ – молекулярное уравнение



б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$





Ионообменные реакции могут проходить между молекулами воды и ионами растворенной соли, что приводит к процессу гидролиза. **Гидролиз** – это *обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и сопровождается изменением рН-среды*. Суть гидролиза заключается в следующем. При внесении в воду солей, в состав которых входят анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- из воды с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^- , сообщая полученному раствору кислую или щелочную реакцию. Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не образуют с ионами воды слабых электролитов, поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Таким образом, гидролизу подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой; слабой кислотой и сильным основанием; слабым основанием и слабой кислотой. В таком случае в растворе могут устанавливаться следующие равновесия:

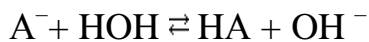
а) при гидролизе аниона (A^-) слабой кислоты:



б) при гидролизе катиона (B^+) слабого основания:



в) при гидролизе катиона слабого основания и аниона слабой кислоты:

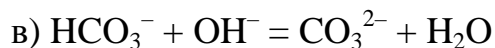
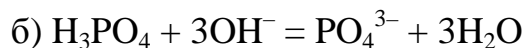


$\text{B}^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \text{BON} + \text{H}^+$ (образуются ионы H^+ и OH^- , среда близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$).

Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато, причем преимущественно по первой ступени с образованием кислых или основных солей. Введение дополнительного количества ионов H^+ или OH^- в равновесную систему может усилить или подавить процесс гидролиза в соответствии с принципом Ле Шателье.

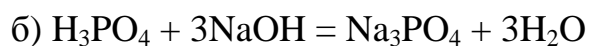
Примеры решения задач

Пример 6.1. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. При решении подобных заданий следует пользоваться табл. 2 приложения.

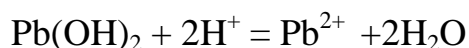
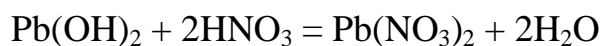
В левой и правой частях данных ионно-молекулярных уравнений указаны ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



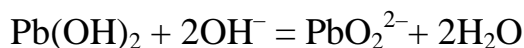
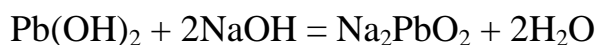
Пример 6.2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, подтверждающие амфотерный характер гидроксида свинца.

Решение. Амфотерные электролиты могут диссоциировать по типу кислоты и основания, поэтому $\text{Pb}(\text{OH})_2$ может растворяться как в кислоте, так и в щелочи, образуя соответствующие соли:

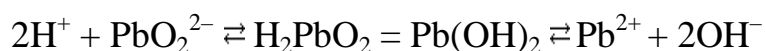
а) растворение $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в кислоте



б) растворение $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в щелочи

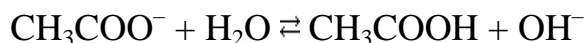


В случае (а) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль основания, поставляя в раствор гидроксид-ионы для образования молекул воды. В случае (б) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль кислоты ($\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{PbO}_2$), поставляя в раствор катионы водорода. Схема диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выглядит так:

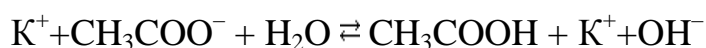


Пример 6.3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: CH_3COOK , K_2S , CuSO_4 .

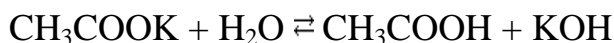
Решение. а) Ацетат калия – соль слабой кислоты и сильного основания. При растворении в воде ацетат калия диссоциирует на ионы K^+ и анионы CH_3COO^- . Катионы K^+ не могут связывать анионы OH^- , так как KOH – сильный электролит. Ионы CH_3COO^- , связываясь с катионами H^+ воды, образуют слабую кислоту CH_3COOH . Гидролиз идет по аниону слабой кислоты. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Для написания уравнения реакции в полной ионной форме прибавим к левой и правой частям уравнения ионы, не претерпевающие в результате гидролиза никаких изменений. В рассматриваемом примере – это катионы калия.

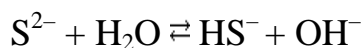


молекулярное уравнение:

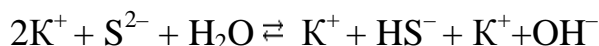


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор имеет щелочную реакцию ($pH > 7$).

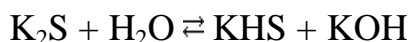
б) Сульфид калия – соль двухосновной слабой кислоты и сильного основания. Анионы слабой кислоты S^{2-} связывают ионы водорода из воды, образуя анионы кислой соли HS^- . Соль гидролизуеться по аниону. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:

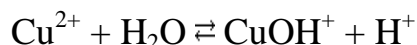


молекулярное уравнение:



Появление избыточного количества ионов OH^- обуславливает щелочную реакцию среды ($pH > 7$).

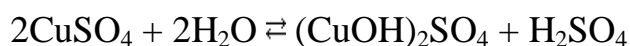
в) Сульфат меди – соль слабого двухкислотного основания и сильной кислоты. Гидролиз такой соли идет по катиону слабого основания с образованием катионов основной соли $CuOH^+$. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



полное ионно-молекулярное уравнение:



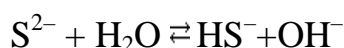
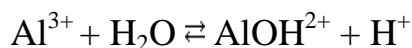
молекулярное уравнение:



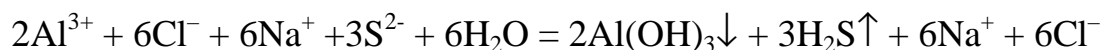
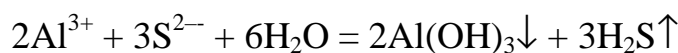
В растворе накопились катионы водорода, которые создадут кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Пример 6.4. Какие продукты получатся при смешивании растворов AlCl_3 и Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярное уравнение реакции.

Решение. Соль AlCl_3 гидролизуеться по катиону, Na_2S – по аниону:



Образующиеся ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы слабого электролита H_2O , сдвигая гидролитическое равновесие вправо. Гидролиз идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S . Ионно-молекулярные и молекулярное уравнение имеют вид:



Контрольные вопросы

101. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и CuSO_4 ; б) AgNO_3 и NH_4Cl ; в) Na_2SiO_3 и H_2SO_4 ; г) CaCO_3 и HNO_3 .

102. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: NaCN , KNO_3 , CuCl_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$? Для каждой из гидролизующихся солей напишите уравнение гидролиза в ионно-молекулярном и молекулярном виде, укажите реакцию среды ее водного раствора.

103. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

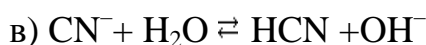
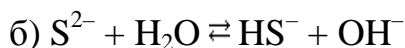
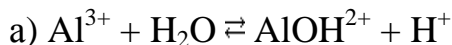


104. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. К раствору добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH . В каком случае гидролиз сульфата хрома усилится? Почему?

105. Какие из солей: K_2SO_4 , Na_2SO_3 , NH_4CN , $LiCl$, $Fe_2(SO_4)_3$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH (>7 <) имеют растворы этих солей?

106. Смешивают попарно растворы: а) KOH и $Ba(NO_3)_2$; б) Li_2CO_3 и HCl ; в) $Pb(NO_3)_2$ и KCl ; г) NH_4Cl и KOH . В каких случаях реакции практически пойдут до конца? Представьте их в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

107. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:

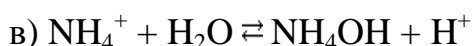
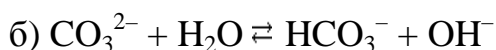
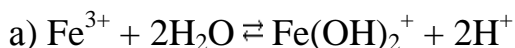


108. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $BaCO_3$ и HNO_3 ; б) $Fe_2(SO_4)_3$ и KOH ; в) HCl и K_2S ; г) CH_3COOK и HCl .

109. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов: а) $FeCl_3$ и Na_2CO_3 ; б) $CuSO_4$ и K_2CO_3 .

110. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CH_3COONa и H_2SO_4 ; б) NH_4Cl и $NaOH$; в) $Ba(OH)_2$ и K_2CrO_4 ; г) $CaCl_2$ и Na_3PO_4 .

111. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:

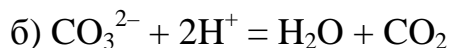
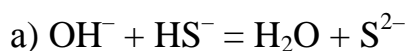


112. Смешивают попарно растворы: а) K_2SO_3 и HCl ; б) Na_2SO_4 и KCl ; в) CH_3COONa и HNO_3 ; г) $Al_2(SO_4)_3$ и избыток KOH . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

113. Какие из веществ будут взаимодействовать с гидроксидом калия: $Ba(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $FeCl_3$, H_3PO_4 ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

114. Какие из приведенных солей: KCN , $Cr(NO_3)_3$, KNO_3 , $ZnSO_4$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

115. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



116. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах K_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , Li_2SO_4 ? Ответ обоснуйте ионно-молекулярными уравнениями соответствующих реакций гидролиза солей.

117. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2SO_3 и HCl ; б) CH_3COOH и KOH ; в) Na_2HPO_4 и NaOH ; г) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и KOH .

118. Какие из солей KI , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KNO_2 , CrCl_3 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

119. Смешивают попарно растворы: а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ; б) BaCl_2 и K_2SO_4 ; в) NaHCO_3 и NaOH ; г) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HCl . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

120. Какие из приведенных солей: Na_2SO_3 , AlCl_3 , NH_4NO_2 подвергаются гидролизу по катиону, по аниону, по катиону и аниону? Укажите pH среды, составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

7. Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются окислительно-восстановительными. Под степенью окисления (с.о.) понимают заряд элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие положения:

1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в Zn , Ca , H_2 , Br_2 , S , O_2 равна нулю.
2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 . Исключения составляют пероксиды $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ и фторид кислорода O^{+2}F_2 .

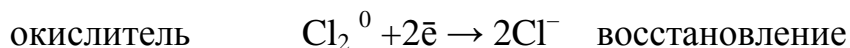
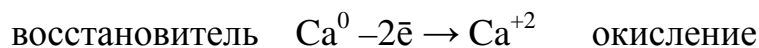
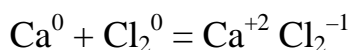
3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, за исключением солеобразных гидридов, например, $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$.
4. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1); щелочноземельные металлы, бериллий и магний (+2); фтор (-1).
5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера рассчитаем с.о. марганца в соединении K_2MnO_4 и хрома в анионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$\text{K}_2^{+1}\text{Mn}^x\text{O}_4^{-2} \quad 2(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad x = +6$$

$$(\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2})^{2-} \quad 2x + 7(-2) = -2 \quad x = +6$$

Любую окислительно-восстановительную реакцию можно разделить на две полуреакции: окисление и восстановление, например



Окисление – процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления элемента. **Восстановление** – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления элемента. Окисление и восстановление – взаимосвязанные процессы, протекающие одновременно. **Окислителями** называют вещества (атомы, молекулы или ионы), которые в процессе реакции присоединяют электроны, **восстановителями** – вещества, отдающие электроны.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярный, внутримолекулярный и диспропорционирования. В межмолекулярных реакциях окислитель и восстановитель содержатся в разных молекулах. В случае внутримолекулярных реакций окислитель и восстановитель находятся внутри одной молекулы. В реакциях диспропорционирования один и тот же элемент является окислителем и восстановителем, т.е. сам себя окисляет и восстанавливает, находясь при этом в составе одной молекулы.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Исходя из степени окисления азота в соединениях NH_3 , KNO_2 , KNO_3 , определите, какое из них может быть только восстановителем, только

окислителем и какое из них может проявлять и окислительные и восстановительные свойства?

Решение. Возможные степени окисления азота: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5$. В указанных соединениях с.о. азота равны: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая). Следовательно, NH_3 – только восстановитель, KNO_2 – и окислитель и восстановитель, KNO_3 – только окислитель.

Пример 7.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) HBr и H_2S ; б) MnO_2 и HCl ; в) MnO_2 и NaBiO_3 ?

Решение. а) Степень окисления в HBr с.о. (Br) = -1 (низшая); в H_2S с.о. (S) = -2 (низшая). Так как бром и сера находятся в низшей степени окисления, то они могут проявлять только восстановительные свойства и реакция между ними невозможна; б) в MnO_2 с.о. (Mn) = $+4$ (промежуточная); в HCl с.о. (Cl) = -1 (низшая). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем MnO_2 является окислителем; в) в MnO_2 с.о. (Mn) = $+4$ (промежуточная); в NaBiO_3 с.о. (Bi) = $+5$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. MnO_2 в этом случае будет восстановителем.

Пример 7.3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

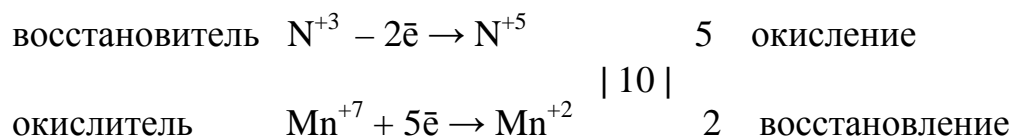


Определите окислитель и восстановитель. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

Решение. Определяем степени окисления тех элементов, которые ее изменяют:



Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, определяем окислитель и восстановитель:



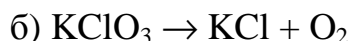
Уравниваем реакцию методом электронного баланса, суть которого заключается в том, что *общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем*. Находим общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов. В приведенной реакции оно равно 10. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его вос-

становления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свои степени окисления, находим подбором.

Уравнение реакции будет иметь вид:

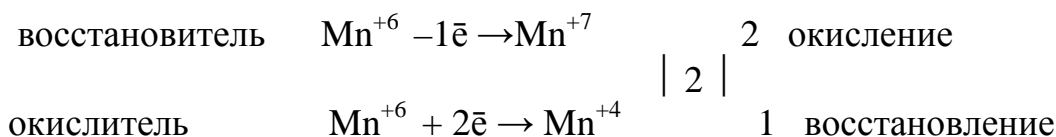
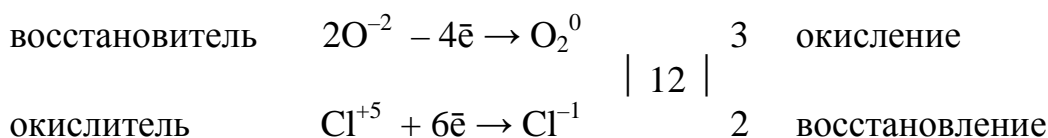
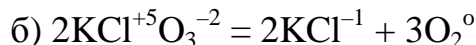
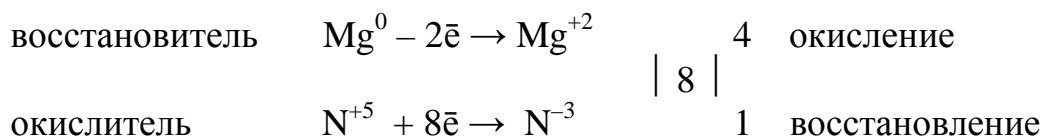
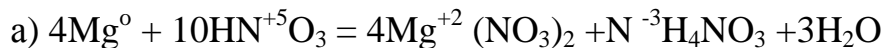


Пример 7.4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:



В каждой реакции определите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, укажите тип каждой реакции.

Решение. Составляем уравнения реакций:

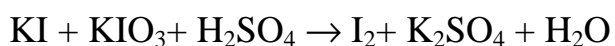


Как видно из представленных уравнений в реакции (а) окислитель и восстановитель – разные элементы в молекулах двух разных веществ, значит, данная реакция относится к типу межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций. В реакции (б) окислитель – хлор и восстановитель – кислород содержатся в одной молекуле – реакция внутримолекулярная. В реакции (в) роль окислителя и восстановителя выполняет марганец, следовательно, это реакция диспропорционирования.

Контрольные вопросы

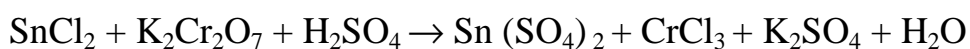
121. Исходя из степени окисления серы в веществах: S, H₂S, Na₂SO₃, H₂SO₄, определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какие могут быть и окислителем и восстановителем. Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

122. Реакции выражаются схемами:

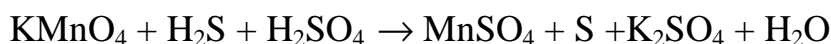


Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты, укажите, какое вещество в каждой реакции является окислителем, какое восстановителем.

123. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



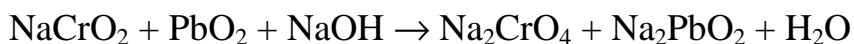
Реакция выражается схемой:



Определите окислитель и восстановитель, на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

124. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) Cl₂ и H₂S; б) KBr и KBrO; в) HI и NH₃? Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты, определите тип окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

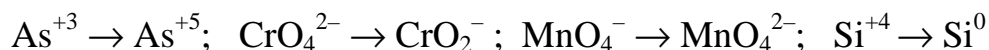


125. Исходя из степени окисления железа, определите, какое из веществ может быть только восстановителем, только окислителем и какое – и окислителем и восстановителем: FeSO₄, Fe₂O₃, K₂FeO₄. Почему?

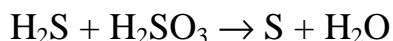
На основании электронных уравнений подберите коэффициенты для веществ в уравнении реакции, идущей по схеме:



126. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в реакции, идущей по схеме:

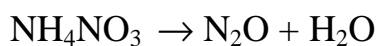
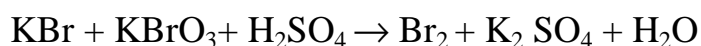


127. Реакции выражаются схемами:

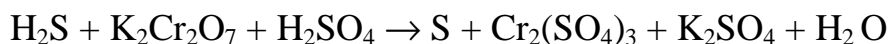


Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

128. См. условие задания 127.

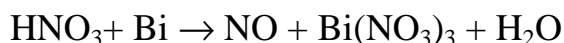


129. См. условие задания 127.

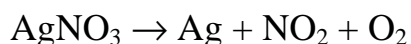


130. Исходя из степени окисления хлора, определите, какое из соединений: Cl_2 , HCl , HClO_4 – только окислитель, только восстановитель и какое из них может иметь функцию и окислителя и восстановителя. Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

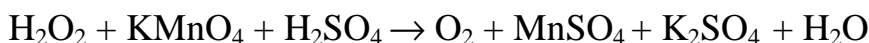


131. См. условие задания 127.

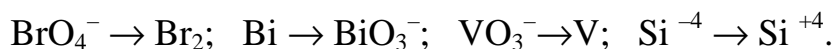


132. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и Br_2 ; б) HI и HIO_3 ; в) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



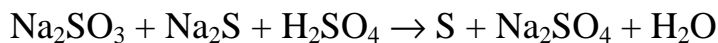
133. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений подберите коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



134. См. условие задания 127.



135. Могут ли идти окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами а) PbO_2 и KBiO_3 ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ? Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

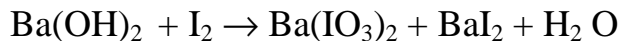


Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

136. См. условие задания 127.



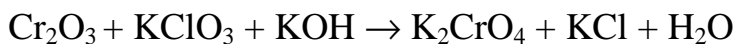
137. См. условие задания 127.



138. См. условие задания 127.

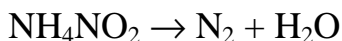
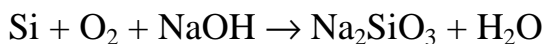


139. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



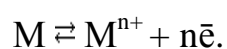
Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции, определите ее тип.

140. См. условие задания 139.



8. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

При погружении металла в воду или раствор его соли атомы металла, находящиеся на поверхности, превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. При этом электроны, остающиеся на металле в избытке, заряжают его поверхностный слой отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластинки электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда. Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается равновесие



В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает в приведенном равновесии, находится знак и величина заряда поверхности металла.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи электрода. Если металлическая пластинка заряжена отрицательно, то к ней притягиваются катионы из раствора и раствор вблизи поверхности заряжается положительно. Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается обратная картина.

Таким образом, на границе металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала. *Разность потенциалов, которая возникает на границе металл – раствор, называется электродным потенциалом.* Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Поэтому электродные потенциалы определяют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за ноль.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом называется стандартным электродным потенциалом металла. Обозначается φ^0 , измеряется в вольтах (В). Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в табл. 8.1.

Расположенные в порядке увеличения стандартного электродного потенциала металлы образуют ряд напряжений металлов. Положение металла в ряду напряжений определяет относительную окислительно-восстановительную

способность металла и его ионов. Чем меньше значение имеет стандартный электродный потенциал металла, тем более сильным восстановителем он является. Чем больше потенциал металлического электрода, тем более высокой окислительной способностью обладают его ионы. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей только те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала – более активный металл замещает менее активный.

Таблица 8.1. Стандартные электродные потенциалы (φ^0) при 25°C и электродные реакции для некоторых металлов

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В	Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,906	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714	2H⁺/H₂	2H⁺ + 2e⁻ = H₂	0,000
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363	Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,215
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti	-1,628	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,180	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,190
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,691

Последовательность металлов в ряду напряжений сохраняется только для стандартной температуры (25 °C) и концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л. При других концентрациях электролита электродный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C$$

где φ^0 - стандартный электродный потенциал, n – число электронов, участвующих в электродной реакции; C – концентрация ионов металла в растворе (моль/л).

Если два электрода, погруженные в растворы электролитов, соединить металлическим проводником, образуется гальванический элемент. **Гальваническими элементами** называют *устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую энергию.*

Так, реакция $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ в электрохимическом варианте является основой гальванического элемента Даниэля – Якоби, схема которого $(-)\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}(+)$ отражает систему обозначений для гальванических элементов. Слева записывается анод $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ – электрод, имеющий меньшее значение электродного потенциала, отрицательный полюс (-), на нем протекает процесс окисления – анодная реакция: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$. Справа – катод $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ – электрод, имеющий большее значение электродного потенциала, положительный полюс (+), на нем протекает процесс восстановления – катодная реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$. Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного.

Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей. В случае элемента Даниэля – Якоби токообразующая реакция имеет вид $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС). Обозначается E , измеряется в вольтах. ЭДС элемента равна разности потенциалов катода и анода: $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$

Стандартная ЭДС равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода: $E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$. Так, для элемента Даниэля – Якоби стандартная ЭДС равна: $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ В}$.

Окислительно-восстановительная реакция, характеризующая работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 < 0$, так как энергия Гиббса химической реакции и ЭДС связаны соотношением

$$\Delta G^0 = -nE^0F,$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; E^0 – стандартная ЭДС.

Гальванический элемент, состоящий из двух электродов одного и того же металла, погруженных в растворы его соли разной концентрации, представляет собой *концентрационный элемент*. В этом случае электрод, погруженный в раствор электролита с меньшей концентрацией ионов металла, будет анодом. В качестве катода будет выступать электрод, опущенный в электролит с большей концентрацией ионов металла.

Примеры решения задач

Пример 8.1. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с концентрациями ионов меди, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого при 298 К.

Решение. Схема такого гальванического элемента $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. По уравнению Нернста рассчитываем потенциалы двух медных электродов.

Для первого электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-1) = 0,3075 \text{ В}$$

Для второго электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-3) = 0,2485 \text{ В}$$

Первый электрод с большим значением потенциала в данном элементе является катодом, второй – анодом. ЭДС рассчитываем по формуле:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,3075 - 0,2485 = 0,059 \text{ В.}$$

Пример 8.2. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ при концентрации ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л.

Решение. Используя уравнения Нернста и данные табл. 8.1, рассчитываем электродные потенциалы кадмия и меди:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-1) = 0,3075 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,403 + 0,0295 \cdot (-2) = -0,462 \text{ В}$$

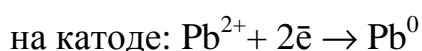
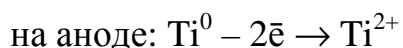
Так как $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, то токообразующей в этом гальваническом элементе является реакция $\text{Cd}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^0$. Рассчитываем ЭДС элемента

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,3075 - (-0,462) = 0,77 \text{ В.}$$

Пример 8.3. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и

$\Delta G^0_{\text{х.р.}}$, укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить реакцию $\text{Pb}^{2+} + \text{Ti} = \text{Pb} + \text{Ti}^{2+}$. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных реакций.

Решение. В соответствии с уравнением реакции схему гальванического элемента можно представить следующим образом: $(-)\text{Ti} \mid \text{Ti}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}(+)$. Уравнения электродных реакций имеют вид:



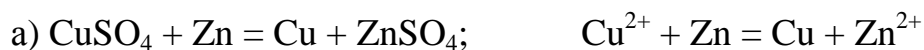
Рассчитываем стандартное значение ЭДС:

$$E^0 = \varphi^0_{\text{к}} - \varphi^0_{\text{а}} = \varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -0,126 - (-1,628) = 1,502 \text{ В.}$$

Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению $\Delta G^0 = -nE^0F = -2 \cdot 1,502 \cdot 96500 = -289,9 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G^0 < 0$, токообразующая реакция возможна.

Пример 8.4. Как изменится масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Решение. В соответствии с положением ряду напряжений (табл. 8.1) ионы меди и свинца по отношению к цинку будут проявлять окислительную активность. При контакте с растворами CuSO_4 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ будут протекать реакции растворения цинка и осаждения соответствующего металла:



Один моль эквивалентов цинка (32,69 г/моль) будет замещаться на один моль эквивалентов меди (31,77 г/моль) или свинца (103,6 г/моль). Учитывая молярные массы эквивалентов этих элементов, в растворе CuSO_4 масса цинковой пластины будет незначительно уменьшаться, а в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – заметно увеличиваться.

Стандартный потенциал магния имеет меньшее значение, чем потенциал цинка (табл. 8.1). Это означает, что ионы магния не могут окислять цинковую пластинку. Поведение цинка в таком растворе аналогично окислению цинковой пластинки в воде: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$. Протекание такого процесса приведет к мало-заметному снижению массы цинковой пластинки.

Контрольные вопросы

141. Чему равна величина ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных цинкового и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей? Приведите схему гальванического элемента и реакции, протекающие на электродах при его работе. (*Ответ:* 1,562 В).

142. Чему равна величина ЭДС цинкового концентрационного элемента, составленного из двух цинковых электродов, опущенных в растворы с концентрациями ионов Zn^{2+} , равными 10^{-2} и 10^{-6} моль/л? Приведите схему такого элемента и реакции, протекающие на электродах при его работе. (*Ответ:* 0,118 В).

143. Имеется гальванический элемент, в котором протекает реакция $Ni + Cu^{2+} = Cu + Ni^{2+}$. Составьте схему такого элемента, уравнения электродных процессов и определите, как изменяется величина ЭДС при: а) увеличении концентрации ионов Cu^{2+} ; б) увеличении концентрации ионов Ni^{2+} ? Ответ обоснуйте.

144. Составьте схему, напишите уравнения токообразующей и электродных реакций для гальванического элемента, у которого один из электродов – кобальтовый ($C_{Co^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л), а другой – стандартный водородный. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К. Как изменится ЭДС, если концентрация ионов Co^{2+} уменьшить в 10 раз? (*Ответ:* 0,307 В; 0,336 В).

145. Каково значение ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в растворы солей этих металлов с концентрациями их ионов 1 моль/л? Изменится или нет ЭДС этого элемента и почему, если концентрации ионов металлов будут составлять 0,001 моль/л? Составьте уравнения электродных и токообразующей реакций. Приведите схему гальванического элемента. (*Ответ:* 0,463 В).

146. Составьте схему, приведите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных в растворы $AgNO_3$ с концентрациями 0,01 и 0,1 моль/л. (*Ответ:* 0,059 В).

147. После нахождения в растворах каких из приведенных солей масса кадмиевой пластинки увеличится или уменьшится: а) $MgCl_2$; б) $Hg(NO_3)_2$; в) $CuSO_4$; г) $AgNO_3$; д) $CaCl_2$? Ответ обоснуйте.

148. Составьте схему, приведите уравнения электродных процессов и вы-

числите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, которые опущены в растворы своих солей с концентрацией ионов Pb^{2+} и Mg^{2+} , равных 1 моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить в 100 раз? Ответ обоснуйте. (*Ответ: 2,237 В*).

149. В два сосуда с голубым раствором сульфата меди поместили в первый хромовую пластинку, а во второй платиновую. В каком сосуде цвет раствора постепенно исчезает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

150. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых оловянная пластинка была бы катодом, а в другом анодом. Напишите для каждого из этих элементов уравнения электродных (катодных и анодных) процессов и токообразующих реакций.

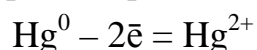
151. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция: $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения электродных (катодных и анодных) процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01$ моль/л, а $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,0001$ моль/л. (*Ответ: 0,065 В*).

152. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе ZnCl_2 , в котором концентрация Zn^{2+} составляет 0,1 моль/л. Как изменится значение потенциала при разбавлении раствора в 100 раз? (*Ответ: $-0,79$ В; $-0,85$ В*).

153. Составьте схему гальванического элемента, электродами в котором служат пластинки из олова и меди. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения E^0 и ΔG^0 . Определите направление протекания токообразующей реакции. (*Ответ: $0,473$ В; $-91,3$ кДж*).

154. Составьте схему гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов металлов 0,01 моль/л. Рассчитайте ЭДС. (*Ответ: $0,314$ В*).

155. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения ЭДС и ΔG^0 и определите, будет ли работать гальванический элемент, в котором на электродах протекают реакции:



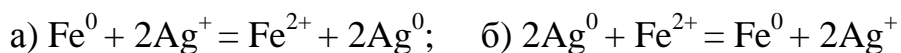
156. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения ЭДС и ΔG^0 и сделайте вывод о возможности протекания реакции

в прямом направлении: $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$. (Ответ: 0,462 В; -89,2 кДж).

157. Как изменится масса хромовой пластинки после нахождения в растворах солей: а) CuSO_4 ; б) MgCl_2 ; в) AgNO_3 ; д) CaCl_2 ? Ответ обоснуйте.

158. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк – отрицательный электрод, а в другом – положительный. Приведите уравнения токообразующих реакций и электродных процессов.

159. Электродные потенциалы железа и серебра соответственно равны -0,44 и +0,799 В. Какая реакция самопроизвольно протекает в железосеребряном гальваническом элементе?



Ответ обоснуйте, рассчитав энергию Гиббса каждой из приведенных реакций.

160. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, опущенных в растворы ZnSO_4 с концентрацией ионов цинка 10^{-2} и 10^{-3} моль/л. (Ответ: 0,0295 В).

9. Коррозия и защита металлов

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

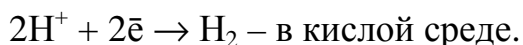
Химической коррозией называется окисление металла, не сопровождающееся возникновением в системе электрического тока. Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах).

Электрохимической коррозией называется разрушение металла в среде электролита, сопровождающееся возникновением внутри системы электрического тока. Электрохимическая коррозия протекает по механизму действия гальванического элемента. На поверхности металла одновременно протекают два процесса: анодный – окисление металла $\text{M} - n\bar{e} \rightarrow \text{M}^{n+}$



Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита, восстановление

которых на катоде протекают по уравнениям:



Например, при контакте железа с медью в растворе электролита – соляной кислоты – на аноде идет процесс окисления железа: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$



В результате железо разрушается, а на меди выделяется водород. Схема образующегося при этом гальванического элемента имеет вид:



При контакте железа с медью во влажном воздухе ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) процесс коррозии выражается уравнениями:

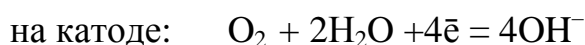
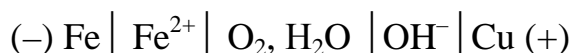


Схема образующегося гальванического элемента:



Возникающие в результате коррозии ионы Fe^{2+} соединяются с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$. Далее $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется в $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, который частично теряет воду и превращается в ржавчину.

Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются деполяризаторами. Коррозия с участием ионов H^+ называется коррозией с водородной деполяризацией, а с участием молекул O_2 – коррозией с кислородной деполяризацией. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Одним из методов защиты металлов от коррозии является использование металлических покрытий. Различают катодные и анодные покрытия. *Покрытие защищаемого металла менее активным металлом называется катодным.* Катодными, например, являются покрытия на стали из меди, никеля, серебра. При повреждении таких покрытий защищаемый металл становится анодом и окисляется. *Покрытие защищаемого металла более активным металлом называется анодным.* Анодными, например, являются покрытия на стали из алюминия, цинка, хрома. В этом случае защищаемый металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует, а окисляться будет металл покрытия.

Эффективным методом защиты от коррозии является протекторная защита. В этом методе к защищаемому металлу присоединяется лист, изготовленный из более активного металла. В результате защищаемое изделие становится катодом, а корродирует металл-протектор (анод).

Примеры решения задач

Пример 9.1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием, во влажном воздухе и в кислом растворе (НС1)? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов. Определите состав продуктов коррозии.

Решение. Цинк имеет меньшее значение потенциала ($-0,763$ В), чем кадмий ($-0,403$ В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом. Следовательно, цинк растворяется, а на поверхности кадмия идет восстановление деполяризатора: в кислом растворе – с водородной деполяризацией, во влажном воздухе – с кислородной деполяризацией.

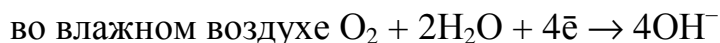


Схема образующегося гальванического элемента во влажном воздухе:

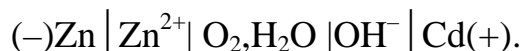


Схема образующегося гальванического элемента в кислом растворе:



Во влажном воздухе ионы Zn^{2+} с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде, образуют малорастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который и является продуктом коррозии.

В кислой среде на поверхности кадмия выделяется газообразный водород. В раствор переходят ионы Zn^{2+} .

Пример 9.2. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадает в кислую среду (НС1)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов, схему образующегося гальванического элемента. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. По положению в ряду напряжений металлов видно, что хром более активный металл ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744$ В), чем медь ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$ В). В обра-

зованной гальванической паре Cr – анод, он окисляется, а Cu – катод, на ее поверхности выделяется (восстанавливается) водород из HCl.



Схема гальванического элемента: $(-)\text{Cr} \mid \text{Cr}^{3+} \mid \text{HCl} \mid \text{H}_2 \mid \text{Cu}(+)$

Появляющиеся ионы Cr^{3+} образуют с хлорид-анионами (из HCl) растворимое соединение – CrCl_3 , на поверхности меди выделяется H_2 .

Контрольные вопросы

161. Возможна ли электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией для алюминия, контактирующего со свинцом в нейтральном водном растворе, содержащем растворенный кислород? Если да, то напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. Составьте схему образующегося гальванического элемента.

162. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся гальванических элементов.

163. Изделие из алюминия склепано медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии с водородной деполяризацией, если эти металлы попадут в кислую среду (HCl)? Составьте уравнения происходящих при этом процессов, приведите схему образующегося гальванического элемента. Определите продукты коррозии.

164. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – свинец. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

165. Приведите по одному примеру катодного и анодного покрытия для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

166. К какому типу покрытий относятся олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар в нейтральной среде? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

167. Медное изделие покрыли серебром. К какому типу относится такое покрытие – к анодному или катодному? Составьте уравнения электродных про-

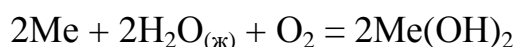
цессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов.

168. В воду, содержащую растворенный кислород, опустили никелевую пластинку и никелевую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии никеля происходит интенсивнее? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов для пластинки покрытой медью.

169. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты железного изделия: цинк, никель или кобальт? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии таких изделий. Каков состав продуктов коррозии?

170. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия при атмосферной коррозии? Какое это покрытие катодное или анодное? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента с кислородной деполаризацией.

171. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



и определите, какой из металлов – магний или медь, интенсивнее будет корродировать во влажном воздухе. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ соответственно равны $-833,7$; $-356,9$; $-237,3$ кДж/моль

172. Какой из металлов – алюминий или золото, будет подвергаться коррозии во влажном воздухе по уравнению: $4\text{Me} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 4\text{Me}(\text{OH})_3$.

Ответ обоснуйте, рассчитав энергию Гиббса реакции. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Au}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ соответственно равны $-1139,7$; $-289,9$; $-237,3$ кДж/моль.

173. Какие из перечисленных металлов могут быть использованы для протекторной защиты железного изделия в присутствии электролита, содержащего растворенный кислород в нейтральной среде: алюминий, хром, серебро, кадмий? Приведите уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии таких изделий. Каков состав продуктов коррозии?

174. Изделие из хрома спаяно свинцом. Какой из металлов будет корродировать при попадании такого изделия в кислотную среду (HCl)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов и образующиеся продукты коррозии.

175. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого серебром, во влажном воздухе и в кислой среде. Определите тип покрытия – анодное или катодное? Какие продукты образуются в результате коррозии?

176. Какие металлы могут быть использованы в качестве анодного покрытия сплава Zn-Cd? Приведите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии такого сплава во влажном воздухе в отсутствие анодного покрытия.

177. Приведите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии сплава Fe-Sn во влажном воздухе и в кислой среде. Определите продукты коррозии.

178. Приведите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии сплава Al-Ni в атмосфере влажного воздуха и в кислой среде (НС1). Определите продукты коррозии.

179. Хромовую пластинку и пластинку из хрома, частично покрытую серебром, поместили в раствор соляной кислоты. В каком случае процесс коррозии хрома протекает более интенсивно? Почему? Приведите уравнения соответствующих процессов.

180. Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при атмосферной коррозии цинка и олова, находящихся в контакте. Приведите схему образующегося гальванического элемента.

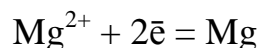
10. Электролиз

Электролиз – совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

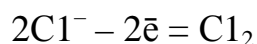
Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор или расплав электролита положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (отрицательному электроду), а отрицательно заряженные – к аноду (положительному электроду). Достигнув электродов, ионы разряжаются: у анода восстановитель отдает электроны (в сеть) и окисляется; у катода окислитель присоединяет электроны (из сети) и восстанавливается.

Например, при прохождении электрического тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к катоду и вос-

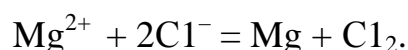
становливаются на нем до металла:



Анионы хлора перемещаются к аноду и окисляются на нем с образованием молекул газообразного хлора:



Суммарный процесс, протекающий при электролизе, выражается уравнением окислительно-восстановительной реакции:

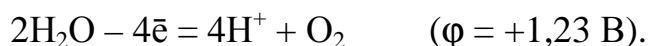


При электролизе водных растворов, кроме ионов электролита в окислительно-восстановительном процессе принимают участие молекулы воды.

На катоде молекулы воды могут восстанавливаться:



а на аноде – окисляться



Характер *катодного процесса* при электролизе водных растворов определяется положением металла в ряду напряжений (табл. 8.1). На катоде в первую очередь восстанавливаются катионы, имеющие наибольшее значение электродного потенциала. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно более отрицательный, чем $-0,41 \text{ В}$, то на катоде металл восстанавливаться не будет, а произойдет восстановление молекул воды. Эти металлы расположены в ряду напряжений от Li по Al включительно. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41 \text{ В}$, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет восстанавливаться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (примерно от олова и после него). В случае ионов металлов, имеющих значения потенциала близкие к $-0,41 \text{ В}$ (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), в зависимости от концентрации электролита и условий электролиза, возможно как восстановление металла, так и выделение водорода, а нередко и их совместный разряд.

На аноде в первую очередь осуществляется окисление наиболее сильных восстановителей – ионов, имеющих меньшее значение электродного потенциала.

Различают электролиз с инертным (нерастворимым) анодом и электролиз с активным (растворимым) анодом.

Инертный анод (графит, уголь, платина) не претерпевает окисления в хо-

де электролиза. При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) и их солей (нитраты, сульфаты, ортофосфаты и др.), а также фтороводорода и фторидов на нем происходит электрохимическое окисление воды.

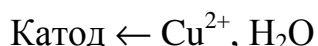
Если анионы электролита бескислородны (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), то они и разряжаются на аноде в ходе электролиза. Например, $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

Активный анод изготовлен из материала, который при электролизе может окисляться по схеме: $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$.

Рассмотрим несколько случаев электролиза водных растворов солей.

Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом

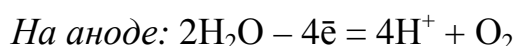
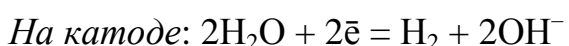
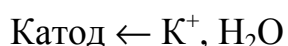
В водном растворе хлорид меди (II) диссоциирует: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Стандартный электродный потенциал меди (II) (+0,337 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. На аноде будут окисляться хлорид-анионы.



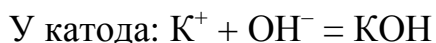
Продукты электролиза – Cu и Cl_2 .

Электролиз раствора KNO_3 с инертным анодом

В водном растворе нитрат калия диссоциирует: $\text{KNO}_3 = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$. Стандартный электродный потенциал калия (-2,924 В) значительно ниже значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому катионы K^+ не будут восстанавливаться на катоде. Кислородсодержащие анионы NO_3^- не будут окисляться на аноде. В этом случае на катоде и на аноде восстанавливаются и окисляются молекулы воды. При этом в катодном пространстве будут накапливаться ионы OH^- , образующие с ионами K^+ щелочь KOH . В анодном пространстве накапливаются ионы H^+ , образующие с ионами NO_3^- кислоту HNO_3 .



Продукты электролиза – H_2 и O_2 .



Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом

В водном растворе сульфат никеля диссоциирует: $\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

В этом случае окислению подвергается анод, а на катоде процесс протекает так же, как и при электролизе растворов с инертным анодом:

Катод $\leftarrow \text{Ni}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$

Анод $\leftarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}, \text{Ni}$

Катодный процесс: $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$

Анодный процесс: $\text{Ni} - 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+}$

Законы электролиза

1. Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества. При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96500 Кл электричества.

2. Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

Первый и второй законы электролиза описываются объединенным уравнением:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot Q}{F}, \quad \text{где } Q = I \cdot t$$

m – масса вещества, выделившегося на электроде (г), $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, выделившегося на электроде (г/моль); Q – количество электричества, прошедшее через электролит (Кл); I – сила тока (А), t – время электролиза (с).

Если на электродах выделяются газы, то можно воспользоваться формулой:

$$V_{\text{газа}} = \frac{V_{\text{эк (газа)}} \cdot I \cdot t}{F}$$

где $V_{\text{(газа)}}$ – объем газа, выделившегося на электроде (л), $V_{\text{ЭК (газа)}}$ – объем 1 моль эквивалентов газа, выделившегося на электроде (л).

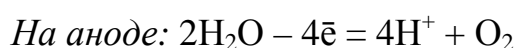
Выход по току – выраженное в процентах отношение массы вещества, фактически выделившегося на электроде, к теоретически вычисленному ее значению.

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

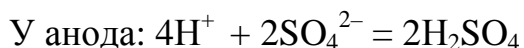
Примеры решения задач

Пример 10.1. Сколько граммов никеля выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислого никеля NiSO_4 тока силой 5 А в течение 10 мин? Приведите схемы электродных процессов, протекающих при электролизе с инертным анодом. Определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат никеля (II) диссоциирует: $\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Стандартный электродный потенциал никеля ($-0,250$ В) выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды ($-0,41$ В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Ni^{2+} и выделение металлического никеля. При электролизе сернокислых солей на инертном аноде происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.



Продукты электролиза – Ni и O_2 ,



Молярная масса эквивалентов никеля (мол. масса атомов – 58,71 г/моль) равняется $58,71 / 2 = 29,36$ г/моль. Подставляя это значение, а также силу тока и время электролиза (в секундах) в формулу

$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F}$, получаем искомую массу никеля:

$$m = (29,36 \cdot 5 \cdot 600) / 96500 = 0,91 \text{ г.}$$

Пример 10.2. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Продукт электролиза представляет собой газообразное вещество, поэтому для решения воспользуемся уравнением

$V_{\text{газа}} = \frac{V_{\text{ЭК (газа)}} \cdot I \cdot t}{F}$. Так как

1 моль эквивалентов водорода занимает при нормальных условиях объем 11,2 л, то искомое количество времени прохождения тока:

$$t = \frac{V_{\text{газа}} \cdot F}{V_{\text{ЭК (газа)}} \cdot I} = \frac{5,6 \cdot 96500}{11,2 \cdot 10} = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

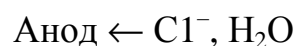
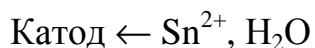
Пример 10.3. При проведении электролиза водного раствора хлорида двухвалентного металла затрачено 3561 Кл электричества. В результате процесса на катоде выделилось 2,19 г этого металла. Определите металл, водный раствор хлорида которого подвергли электролизу. Приведите схему электродных про-

цессов. Определите продукты электролиза.

Решение. Находим молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{\text{эк}} = \frac{F \cdot m}{Q} = \frac{96500 \cdot 2,19}{3561} = 59,347 \text{ г/моль.}$$

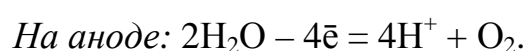
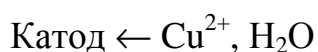
Умножая эту величину на 2 (валентность металла) получаем 118,69 г/моль, что соответствует молярной массе атомов олова. Следовательно, электролизу подвергли раствор SnCl_2 . В водном растворе хлорид олова (II) диссоциирует: $\text{SnCl}_2 = \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Стандартный электродный потенциал олова (II) (-0,136 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Sn^{2+} и выделение металлического олова. На аноде будут окисляться анионы хлора.



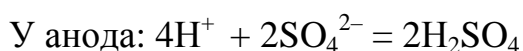
Продукты электролиза – Sn и Cl_2 .

Пример 10.4. При электролизе раствора CuSO_4 на угольном аноде выделилось 350 мл кислорода при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Приведите уравнения электродных процессов, определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат меди(II) диссоциирует по схеме: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Электродный потенциал меди (+0,337 В) значительно больше потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому на катоде происходит процесс восстановления ионов Cu^{2+} . При электролизе водных растворов сульфат-анионы не окисляются на аноде. На нем происходит окисление воды.



Продукты электролиза – Cu и O_2 .



Один моль эквивалентов кислорода при н.у. занимает объем 5,6 л. Следовательно, 350 мл составляют $0,35 / 5,6 = 0,0625$ моль. Столько же молей эквивалентов выделилось на катоде. Отсюда, масса меди $m = \frac{63,54}{2} \cdot 0,0625 = 1,98$ г.

Пример 10.5. Будут ли, и в какой последовательности, восстанавливаться на катоде одновременно присутствующие в растворе (в равных концентрациях)

ионы Al^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Au^{3+} и Mg^{2+} ? Напряжение достаточно для выделения любого металла.

Решение. На катоде сначала восстанавливаются катионы, имеющие большее значение электродного потенциала (табл. 8.1). Поэтому, в первую очередь, на катоде будут восстанавливаться ионы Au^{3+} (+1,498 В), далее Sn^{2+} (-0,136 В) и, наконец, Ni^{2+} (-0,250 В). Ионы Al^{3+} (-1,662 В) и Mg^{2+} (-2,363 В), имеющие значения электродного потенциала значительно отрицательнее потенциала восстановления ионов H^+ из воды (-0,41 В), при электролизе водных растворов не восстанавливаются на катоде. При электролизе их солей протекает восстановление молекул воды: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$.

Контрольные вопросы

181. Водный раствор, содержащий смесь нитратов серебра, калия, цинка с одинаковыми концентрациями, подвергли электролизу. Укажите значение молярной массы вещества, которое будет восстанавливаться на катоде в первую очередь. Приведите уравнения электродных процессов, происходящих на графитовых электродах для всех солей.

182. При электролизе водных растворов каких из приведенных ниже веществ на катоде выделяется только металл: хлорид бария, хлорид меди (II), иодид калия, нитрат серебра, сульфид натрия? Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

183. При электролизе водных растворов каких из приведенных ниже веществ на катоде выделяется только водород: хлорид калия, хлорид никеля (II), бромид кальция, нитрат серебра, иодид натрия? Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

184. Среди приведенных ниже соединений укажите вещества, продукты электролиза которых одинаковы как для растворов, так и для расплавов: фторид серебра, хлорид меди (II), иодид калия, гидроксид натрия. Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

185. Сколько граммов меди выделилось на катоде при электролизе раствора $CuSO_4$ в течение 40 мин при силе тока 1,2 А? Приведите уравнения электродных процессов. (Ответ: 0,948 г).

186. Для выделения 1,75 г некоторого металла из раствора его соли потре-

бовалось пропускать ток силой 1,8 А в течение 1,5 ч. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. (*Ответ: 17,37 г/моль*).

187. При электролизе раствора CuCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные). Найдите массу меди, выделившейся на катоде. Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 1,59 г*).

188. При электролизе в течение 1 ч водного раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на катоде выделилось 14 г висмута. Выход по току составляет 94%. Вычислите силу тока. (*Ответ: 5,73 А*).

189. Через электролизеры с водными растворами нитрата ртути (II) и нитрата серебра пропустили одинаковое количество электричества. При этом выделилась ртуть массой 401,2 г. Чему равна масса выделившегося серебра? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 432 г*).

190. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,48 л хлора (условия нормальные). Найдите массу выделившегося на катоде олова. Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 23,74 г*).

191. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор нитрата серебра для выделения 0,27 г серебра? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 8 мин*).

192. При какой силе тока можно получить на катоде 0,5 г никеля, подвергая электролизу раствор сульфата никеля в течение 25 мин? (*Ответ: 1,1 А*).

193. Раствор содержит ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла? Ответ обосновать.

194. При электролизе раствора AgNO_3 в течение 50 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Определите выход серебра в процентах от теоретически возможного. Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 95,4%*).

195. Какие вещества и в каком объеме можно получить при нормальных условиях на нерастворимом аноде при электролизе водного раствора КОН, если пропустить ток силой 13,4 А в течение 2 ч? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 1,2 л; 5,6 л*).

196. Сколько времени потребуется для выделения на катоде 4 г вещества при электролизе расплава хлорида кальция при токе силой 1 А? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ: 5,36 ч*).

197. Через водный раствор сульфата цинка пропущено 8407 Кл электричества. При этом на катоде выделилось 1,9 г цинка. Рассчитайте катодный выход цинка по току. Приведите уравнения электродных процессов. (Ответ: 67%).

198. Вычислите объем кислорода (нормальные условия), выделившегося у анода при электролизе водного раствора сульфата меди, если сила тока составляла 5 А, а продолжительность электролиза 1 ч. (Ответ: 1,04 л).

199. Вычислите количество электричества, которое необходимо пропустить через раствор хлорида натрия, чтобы получить 1 т гидроксида натрия. Приведите схемы электродных процессов. (Ответ: $2412,5 \cdot 10^9$ Кл).

200. При электролизе водного раствора CuCl_2 с медным анодом масса анода уменьшилась на 1,4 г. Определите расход электричества при этом, если выход по току составляет 73%. Составьте уравнения электродных процессов, определите продукты электролиза. (Ответ: 5825 Кл).

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номера задач
01	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181
02	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182
03	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183
04	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184
05	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185
06	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186
07	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187
08	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188
09	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189
10	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190
11	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191
12	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192
13	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193
14	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194
15	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195
16	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196
17	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197
18	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198
19	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199
20	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200
21	1, 22, 43, 61, 87, 110, 122, 143, 165, 184
22	2, 23, 44, 62, 88, 111, 123, 144, 166, 185
23	3, 24, 45, 63, 89, 112, 124, 145, 167, 186
24	4, 25, 46, 64, 90, 113, 125, 146, 168, 187
25	5, 26, 47, 65, 91, 114, 126, 147, 169, 188
26	6, 27, 48, 66, 92, 115, 127, 148, 170, 189
27	7, 28, 49, 67, 93, 116, 128, 149, 171, 190
28	8, 29, 50, 68, 94, 117, 129, 150, 172, 191
29	9, 30, 51, 69, 95, 118, 130, 151, 173, 192
30	10, 31, 52, 70, 96, 119, 131, 152, 174, 193
31	11, 32, 53, 71, 97, 120, 132, 153, 175, 194
32	12, 33, 54, 72, 98, 101, 133, 154, 176, 195
33	13, 34, 55, 73, 99, 102, 134, 155, 177, 196
34	14, 35, 56, 74, 100, 103, 135, 156, 178, 197
35	15, 36, 57, 75, 81, 104, 136, 157, 179, 198
36	16, 37, 58, 76, 82, 105, 137, 158, 180, 199

37	17, 38, 59, 61, 83, 106, 138, 159, 161, 200
38	18, 39, 60, 66, 88, 107, 139, 160, 162, 181
39	19, 40, 44, 67, 89, 108, 140, 141, 163, 182
40	20, 23, 45, 68, 90, 109, 121, 142, 164, 183
41	2, 24, 46, 69, 91, 110, 123, 141, 161, 185
42	3, 25, 47, 70, 92, 111, 124, 142, 162, 186
43	4, 26, 48, 71, 93, 112, 125, 143, 163, 187
44	5, 27, 49, 72, 94, 113, 126, 144, 164, 188
45	6, 28, 50, 73, 95, 114, 127, 145, 165, 189
46	7, 29, 51, 74, 96, 115, 128, 146, 166, 190
47	8, 30, 52, 75, 97, 116, 129, 147, 167, 191
48	9, 31, 53, 76, 98, 117, 130, 148, 168, 192
49	10, 32, 54, 77, 99, 118, 131, 149, 169, 193
50	11, 33, 55, 78, 100, 119, 132, 150, 170, 194
51	12, 34, 56, 79, 82, 120, 133, 151, 171, 195
52	13, 35, 57, 80, 81, 102, 134, 152, 172, 196
53	14, 36, 58, 65, 83, 103, 135, 153, 173, 197
54	15, 37, 59, 64, 84, 104, 136, 154, 174, 198
55	16, 38, 60, 63, 85, 105, 137, 155, 175, 199
56	17, 33, 41, 62, 86, 106, 138, 156, 176, 200
57	18, 40, 42, 61, 87, 107, 139, 157, 177, 191
58	19, 21, 43, 67, 88, 108, 140, 158, 178, 192
59	20, 22, 41, 68, 89, 109, 123, 159, 179, 193
60	1, 24, 42, 69, 90, 110, 122, 160, 180, 194
61	3, 25, 43, 70, 91, 111, 121, 150, 161, 195
62	4, 26, 44, 71, 92, 112, 122, 151, 162, 196
63	5, 27, 45, 72, 93, 113, 123, 152, 163, 197
64	6, 28, 46, 73, 94, 114, 124, 153, 164, 198
65	7, 29, 47, 74, 95, 115, 125, 154, 165, 199
66	8, 30, 48, 75, 96, 116, 126, 155, 166, 200
67	9, 31, 49, 76, 97, 117, 127, 156, 167, 181
68	10, 32, 50, 77, 98, 118, 128, 157, 168, 182
69	11, 33, 51, 78, 99, 119, 129, 158, 169, 183
70	12, 34, 52, 79, 100, 120, 130, 159, 170, 184
71	13, 35, 53, 80, 81, 101, 131, 160, 171, 185
72	14, 36, 54, 66, 82, 102, 132, 141, 172, 186
73	15, 37, 55, 65, 83, 103, 133, 142, 173, 187
74	16, 38, 56, 64, 84, 104, 134, 143, 174, 188
75	17, 39, 57, 63, 85, 105, 135, 144, 175, 189
76	18, 40, 58, 62, 86, 106, 136, 145, 176, 190
77	19, 23, 59, 61, 87, 107, 137, 146, 177, 191

78	20, 21, 60, 80, 88, 108, 138, 147, 178, 192
79	4, 22, 51, 79, 89, 109, 139, 148, 180, 193
80	5, 23, 52, 78, 90, 110, 140, 149, 161, 194
81	6, 24, 53, 77, 91, 111, 131, 150, 162, 195
82	7, 25, 54, 76, 92, 112, 132, 151, 163, 196
83	8, 26, 55, 75, 93, 113, 133, 152, 164, 197
84	9, 27, 56, 74, 94, 114, 134, 153, 165, 198
85	10, 28, 57, 73, 95, 115, 135, 154, 166, 199
86	11, 29, 58, 72, 96, 116, 136, 155, 167, 200
87	12, 30, 59, 71, 97, 117, 137, 156, 168, 184
88	13, 31, 60, 70, 98, 118, 138, 157, 169, 185
89	14, 32, 41, 69, 99, 119, 139, 158, 170, 186
90	15, 33, 42, 68, 100, 120, 140, 159, 171, 187
91	16, 34, 43, 67, 91, 101, 121, 160, 172, 188
92	17, 35, 44, 66, 92, 102, 122, 141, 173, 189
93	18, 36, 45, 65, 93, 103, 123, 142, 174, 190
94	19, 37, 46, 64, 94, 104, 124, 143, 175, 181
95	20, 38, 47, 63, 95, 105, 125, 144, 176, 182
96	1, 39, 48, 62, 96, 106, 126, 145, 177, 183
97	2, 40, 49, 61, 97, 107, 127, 146, 178, 191
98	3, 24, 50, 80, 98, 108, 128, 147, 179, 192
99	4, 25, 51, 79, 99, 109, 129, 148, 180, 193
100	5, 26, 52, 78, 100, 110, 130, 149, 161, 194

Приложение

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$, энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/моль·К	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
Al (к)	–	28,32	–
Al ₂ O ₃ (к)	–1676	50,9	–1580
C(графит)	–	5,7	–
CO (г)	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂ (г)	–393,5	213,7	–394,4
CH ₄ (г)	–74,9	186,2	–50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
CH ₃ OH (ж)	–238,6	126,8	–166,23
C ₂ H ₅ OH (г)	–235,3	278	–167,4
CaCO ₃ (к)	–1207,1	92,9	–1128,7
CaO (к)	–635,5	39,7	–604,4
CaC ₂ (к)	–62,7	70,3	–67,8
Ca(OH) ₂ (к)	–986,2	83,4	–898,5
CuO (к)	–162	42,6	–129,4
Fe (к)	–	27,2	–
FeO (к)	–264,8	58,8	–244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,2	89,9	–740,8
H ₂ (г)	–	130,6	–
H ₂ O (г)	–241,8	188,7	–228,6
H ₂ O (ж)	–285,8	70,1	–237,3
H ₃ PO ₄ (к)	–1279,9	110,5	–1119,9
NH ₃ (г)	–46,2	192,6	–16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	–365,7	151,1	–183,9
NO (г)	90,3	210,6	86,7
NO ₂ (г)	33,5	240,4	51,84
N ₂ O(г)	82,1	220	104,2
O ₂ (г)	–	205	–
PCl ₃ (г)	–277	311,7	–286,3
PCl ₅ (г)	–369,4	324,6	–362,9
P ₂ O ₅ (к)	–1492	114,5	–1348,8
Pb (к)	–	64,9	–
PbO (к)	–217,3	69,5	–188,5
PbO ₂ (к)	–276,6	76,4	–219

Таблица 2. Растворимость солей и оснований в воде (P – растворимое, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое вещество, прочерк – означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Катионы	Анионы										
	OH ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Li ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	–	H	H	P	H	M	H	H	–	H	P
Mg ²⁺	M	P	M	P	M	P	H	P	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	M	P	H	M	H	M	H	H	P
Ba ²⁺	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	H	H	P
Hg ²⁺	–	P	H	P	H	P	–	H	–	H	P
Pb ²⁺	H	M	H	P	H	H	H	H	H	H	P
Cu ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	–	H	P
Fe ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	–	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	–	P	–	P	–	–	H	H	–
Al ³⁺	H	P	–	P	–	P	–	–	H	H	P
Cr ³⁺	H	P	–	P	–	P	–	H	–	H	–

