

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»
Кафедра химии и биотехнологии

Х И М И Я

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебно-методического пособия

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2016

УДК 54(072.8)
Х46

Авторы:

Т.К. Томчук, Л.С. Пан, Л.Г. Черанева, М.М. Соколова,
О.И. Бахирева, Т.С. Соколова, Е.А. Тиньгаева, Т.В. Сентебова,
Г.А. Старкова, Е.А. Фарберова, Г.А. Козлова

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *Н.Б. Ходяшев*
(Пермский национальный исследовательский
политехнический университет);

д-р техн. наук, профессор *И.С. Глушанкова*
(Пермский национальный исследовательский
политехнический университет)

Химия : учеб.-метод. пособие / Т.К. Томчук [и др.]. –
Х46 Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2016. –
142 с.

ISBN 978-5-398-01644-4

Приведены программа курса химии, краткие теоретические сведения по основным разделам, примеры решения типовых задач, а также многовариантные контрольные задания для самостоятельной работы студентов.

Предназначено для студентов заочной формы обучения.

УДК 54(072.8)

ISBN 978-5-398-01644-4

© ПНИПУ, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие методические указания	4
Программа курса	7
1. Строение атомов.....	16
2. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	19
3. Химическая связь	21
4. Химическая термодинамика	25
5. Химическая кинетика	32
6. Химическое равновесие.....	37
7. Способы выражения концентрации раствора	43
8. Жесткость воды	50
9. Растворы электролитов.....	53
10. Гидролиз солей	60
11. Дисперсные системы	68
12. Окислительно-восстановительные реакции	76
13. Гальванический элемент	82
14. Электролиз	89
15. Металлы, получение и свойства	96
16. Генетическая связь соединений металлов	103
17. Коррозия металлов.....	108
18. Химия материалов на основе неметаллов и неорганических соединений	113
19. Полимеры.....	119
20. Методы идентификации веществ	123
Итоговые тесты	128
Список рекомендуемой литературы	132
Приложение	133

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химия является одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин. Знание химии позволяет получить современное научное представление о материи, формах ее движения, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращения химических соединений и применении химических процессов в современных технологиях.

Методические указания составлены в соответствии с рабочими программами дисциплины «Химия» на основании ФГОС третьего поколения по различным направлениям. Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом.

Рекомендуется следующий порядок изучения курса химии студентами заочной формы обучения:

1. Посещение установочных лекций и получение заданий для самостоятельной работы.

2. Изучение материала по рекомендованным учебникам и учебным пособиям в соответствии с программой.

3. Выполнение контрольных заданий по указанным темам, посещение консультаций преподавателя, ведущего дисциплину.

4. Выполнение лабораторного практикума в период сессии по расписанию занятий. Оформление отчетов и защита лабораторных работ. В случае пропуска лабораторных занятий студент получает инструктаж по технике безопасности у преподавателя и письменное направление на индивидуальную обработку лабораторных работ.

5. Сдача зачета или экзамена по химии в период сессии.

В результате изучения дисциплины «Химия» студент должен:

1. Знать:

- основные химические законы и теории;
- виды химической связи в различных типах соединений;

– основы химической термодинамики и кинетики, энергетику химических процессов, химическое и фазовое равновесие, скорость реакции и методы ее регулирования, катализаторы и каталитические системы;

– периодическую систему химических элементов, периодический закон и его использование в предсказании свойств элементов и их соединений;

– химические системы, растворы и методы описания химических равновесий в растворах электролитов;

– дисперсные системы, электрохимические системы;

– процессы коррозии и методы борьбы с коррозией;

– полимеры, олигомеры и их синтез;

– методы теоретического и экспериментального исследования веществ, материалов, химических систем и процессов;

– возможности химических технологий при решении проблем в профессиональной деятельности и факторы их воздействия на окружающую среду.

2. Уметь:

– применять основные химические законы, теории, методы теоретического и экспериментального исследования веществ, материалов, химических систем и процессов в профессиональной деятельности;

– проводить измерения, обрабатывать и представлять результаты;

– составлять и анализировать химические уравнения.

3. Владеть:

– навыками практического применения химических законов, теорий и методов теоретического и экспериментального исследования в профессиональной деятельности;

– информацией о строении, свойствах и областях использования веществ и материалов на их основе;

– навыками безопасной работы с химическими реактивами;

– основными приемами обработки экспериментальных данных.

Контрольная работа включает в себя основные разделы в соответствии с рабочей программой по направлению подготовки. Решения задач и ответы на вопросы должны быть короткими, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется. При решении задач нужно приводить все математические преобразования, избирая простейший путь решения.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена. Писать нужно разборчиво, а для замечаний рецензента оставлять достаточно широкие поля. В работах номера и условия задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы должны быть указаны дата ее окончания и подпись лица, выполнившего работу.

Контрольные работы выполняются в тетради школьного типа, на лицевой стороне которой приводятся следующие сведения:

Химия

Контрольная работа №_____ по варианту №_____ студента _____ курса заочного отделения

Группа _____ Факультет _____ ПНИПУ

_____ фамилия, имя, отчество

Преподаватель, ведущий дисциплину _____

Выполненную контрольную работу студенты сдают преподавателю или методисту заочного отделения. Если на контрольной работе сделана пометка «На доработку», то студент выполняет исправления в соответствии с замечаниями преподавателя и сдает работу на повторную проверку.

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный *двумя последними цифрами* номера его студенческого билета или зачетной книжки (шифра). Например, номер студенческого билета 914. Последние две цифры – 14, следова-

тельно, студент должен выполнить задания, включенные в вариант 14. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не проверяется.

Номера задач по каждому из 20 разделов, соответствующих темам программы, сгруппированы в 100 вариантов и представлены в табл. 1. Конкретные данные к заданиям приведены в таблицах, а необходимая для расчетов справочная информация – в приложениях. В конце пособия приведены тесты для самостоятельной подготовки к экзамену.

ПРОГРАММА КУРСА

Периодический закон в свете строения атома

Тема: *«Строение электронной оболочки атома и химическая связь»*.

Электронное строение атома. Квантовые числа. Принцип запрета Паули, правило Гунда. Возбужденное состояние атомов и ионов. Энергия ионизации, энергия сродства атома к электрону. Электроотрицательность. Химическая связь. Основные типы и характеристики связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей.

Тема: *«Периодический закон»*.

Изменение свойств элементов и их соединений в периодах и группах Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Элементы химической термодинамики и кинетики

Тема: *«Основы химической термодинамики»*.

Тепловые эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Термохимические законы и уравнения. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия, энергия Гиббса и их изменение в химических процессах. Направление протекания химических реакций. Метод Улиха.

Тема: **«Кинетика и химическое равновесие».**

Скорость химических реакций. Закон действия масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости химических реакций от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ. Химическое равновесие. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Принцип Ле Шателье. Химическое равновесие в гетерогенных системах.

Растворы

Тема: **«Концентрация растворов».**

Растворитель. Растворенное вещество. Растворимость. Классификация растворов. Дисперсные системы. Способы выражения концентрации растворов. Определение концентрации. Жесткость воды.

Тема: **«Растворы электролитов».**

Теория электролитической диссоциации. Диссоциация сильных и слабых электролитов. Степень диссоциации, константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Факторы, влияющие на процесс диссоциации. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель среды. Ионные реакции в растворах. Гидролиз.

Окислительно-восстановительные процессы

Тема: **«Гальванический элемент».**

Электродные потенциалы металлов. Электродвижущая сила гальванического элемента и ее измерение. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений. Уравнение Нернста.

Тема: **«Электролиз».**

Химическая и концентрационная поляризация электродов. Перенапряжение водорода. Электролиз растворов и расплавов

солей. Катодные и анодные процессы при электролизе. Растворимые и нерастворимые аноды.

Тема: **«Окислительно-восстановительные реакции».**

Окислительно-восстановительные реакции и ЭДС реакции. Методы расстановки коэффициентов.

Металлические материалы

Тема: **«Металлы».**

Кристаллическое строение металлов. Зонная теория металлов и полупроводников. Строение и свойства комплексных соединений металлов. Получение и химические свойства металлов. Взаимодействие металлов с кислотами.

Тема: **«Коррозия металлов».**

Химическая и электрохимическая коррозия. Кислородный электрод. Кислородная и водородная деполяризация. Термодинамика коррозионных процессов. Способы защиты металлов от коррозии.

Неметаллические материалы

Тема: **«Неорганические материалы».**

Химические свойства элементов и их соединений ряда подгрупп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Методы синтеза важнейших классов неорганических соединений. Реакционная способность веществ. Строение и свойства клатратных соединений, газовые гидраты.

Материалы и покрытия на основе оксидов. Керамика. Керметы. Вяжущие и силикатные материалы. Стекло. Ситаллы. Методы построения химических моделей при решении производственных задач.

Тема: **«Органические материалы».**

Свойства важнейших классов органических соединений. Основы номенклатуры органических соединений. Виды изомер-

рии. Основные физические характеристики органических веществ. Типы реакций органических соединений различных классов. Нефть и ее переработка. Методы синтеза простейших органических соединений.

Понятие о наиболее распространенных высокомолекулярных соединениях. Полимеры и олигомеры. Структура макромолекул: линейные, разветвленные, сетчатые. Получение полимеров: полимеризация и поликонденсация. Пластмассы.

Методы идентификации веществ

Тема: *«Методы качественного и количественного анализа».*

Методы качественного и количественного анализа многокомпонентных систем (химический, физико-химический, физический анализ). Выбор методов анализа химических элементов в различных средах и выполнение основных химических лабораторных операций. Проведение очистки веществ в лабораторных условиях. Методы анализа содержательной интерпретации полученных результатов и использование их для решения прикладных задач.

Таблица 1

Номер варианта	Номера задач по разделам																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
01	1	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241	261	281	301	321	341	361	381
02	2	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242	262	282	302	322	342	362	382
03	3	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243	263	283	303	323	343	363	383
04	4	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244	264	284	304	324	344	364	384
05	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245	265	285	305	325	345	365	385
06	6	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246	266	286	306	326	346	366	386
07	7	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247	267	287	307	327	347	367	387
08	8	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248	268	288	308	328	348	368	388
09	9	29	49	69	89	109	129	149	169	189	209	229	249	269	289	309	329	349	369	389
10	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250	270	290	310	330	350	370	390
11	11	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251	271	291	311	331	351	371	391
12	12	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252	272	292	312	332	352	372	392
13	13	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253	273	293	313	333	353	373	393
14	14	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254	274	294	314	334	354	374	394
15	15	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255	275	295	315	335	355	375	395
16	16	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256	276	296	316	336	356	376	396
17	17	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257	277	297	317	337	357	377	397
18	18	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258	278	298	318	338	358	378	398
19	19	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259	279	299	319	339	359	379	399
20	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400
21	1	22	43	61	82	103	121	142	163	181	204	223	241	262	284	302	323	344	361	382

Номер варианта	Номера задач по разделам																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
22	2	23	44	62	83	104	122	143	164	182	205	224	242	263	285	303	324	345	362	383
23	3	24	45	63	84	105	123	144	165	183	206	225	243	264	286	304	325	346	363	384
24	4	25	46	64	85	106	124	145	166	184	207	226	244	265	287	305	326	347	364	385
25	5	26	47	65	86	107	125	146	167	185	208	227	245	266	288	306	327	348	365	386
26	6	27	48	66	87	108	126	147	168	186	209	228	246	267	289	307	328	349	366	387
27	7	28	49	67	88	109	127	148	169	187	210	229	247	268	290	308	329	350	367	388
28	8	29	50	68	89	110	128	149	170	188	211	230	248	269	291	309	330	351	368	389
29	9	30	51	69	90	111	129	150	171	189	212	231	249	270	292	310	331	352	369	390
30	10	31	52	70	91	112	130	151	172	190	213	231	250	271	293	311	332	353	370	391
31	11	32	53	71	92	113	131	152	173	191	214	233	251	272	294	312	333	354	371	392
32	12	33	54	72	93	114	132	153	174	192	215	234	252	273	295	313	334	355	372	393
33	13	34	55	73	94	115	133	154	175	193	216	235	253	274	296	314	335	356	373	394
34	14	35	56	74	95	116	134	155	176	194	217	236	254	275	297	315	336	357	374	395
35	15	36	57	75	96	117	135	156	177	195	218	237	255	276	298	316	337	358	375	396
36	16	37	58	76	97	118	136	157	178	196	219	238	256	277	299	317	338	359	376	397
37	17	38	59	77	98	119	137	158	179	197	220	239	257	278	300	318	339	360	377	398
38	18	39	60	78	99	120	138	159	180	198	201	240	258	279	281	319	340	341	378	399
39	19	40	41	79	100	101	139	160	161	199	202	221	259	280	282	320	321	342	379	400
40	20	23	42	80	81	102	140	141	162	200	203	222	260	261	283	301	322	343	380	382
41	2	24	43	61	82	103	121	142	163	181	204	223	241	262	284	302	323	344	361	383

Продолжение табл. 1

Номер варианта	Номера задач по разделам																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
42	3	25	44	62	83	104	122	143	164	182	205	224	242	263	285	303	324	345	362	384
43	4	26	45	63	84	105	123	144	165	183	206	225	243	264	286	304	325	346	363	385
44	5	27	46	64	85	106	124	145	166	184	207	226	244	265	287	305	326	347	364	386
45	6	28	47	65	86	107	125	146	167	185	208	227	245	266	288	306	327	348	365	387
46	7	29	48	66	87	108	126	147	168	186	209	228	246	267	289	307	328	349	366	388
47	8	30	49	67	88	109	127	148	169	187	210	229	247	268	292	308	329	350	367	389
48	9	31	50	68	89	110	128	149	170	188	211	230	248	269	293	309	330	351	368	390
49	10	32	51	69	90	111	129	150	171	189	212	231	249	270	294	310	331	352	369	391
50	11	33	52	70	91	112	130	151	172	190	213	232	250	271	295	311	332	353	370	392
51	12	34	53	71	92	113	131	152	173	191	214	233	251	272	296	312	333	354	371	393
52	13	35	54	72	93	114	132	153	174	192	215	234	252	273	297	313	334	355	372	394
53	14	36	55	73	94	115	133	154	175	193	216	235	253	274	298	314	335	356	373	395
54	15	37	56	74	95	116	134	155	176	194	217	236	254	275	299	315	336	357	374	396
55	16	38	57	75	96	117	135	156	177	195	218	237	256	276	300	316	337	358	375	397
56	17	39	58	76	97	118	136	157	178	196	219	238	257	277	281	317	338	359	376	398
57	18	40	59	77	98	119	137	158	179	197	220	239	258	278	282	318	339	360	377	399
58	19	21	60	78	99	120	138	159	180	198	201	240	259	279	283	319	340	341	378	400
59	20	22	41	79	100	101	139	160	161	199	202	221	260	280	284	320	321	342	379	382
60	2	23	42	80	81	102	140	141	162	200	203	222	241	263	285	301	322	343	380	383
61	3	24	43	61	82	103	121	142	164	182	204	223	242	264	286	302	323	344	361	384

Номер варианта	Номера задач по разделам																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
62	4	25	44	62	83	104	122	143	165	184	205	224	243	265	287	303	324	345	362	385	
63	5	26	45	63	84	105	123	144	166	185	206	225	244	266	288	304	325	346	363	386	
64	6	27	46	64	85	106	124	145	167	186	207	226	245	267	289	305	326	347	364	387	
65	7	28	47	65	86	107	125	146	168	187	208	227	246	268	290	306	327	348	365	388	
66	8	29	48	66	87	108	126	147	169	188	209	228	247	269	291	307	328	349	366	389	
67	9	30	49	67	88	109	127	148	170	189	210	229	248	270	293	308	329	350	367	390	
68	10	31	50	68	89	110	128	149	171	190	211	230	249	271	294	309	330	351	368	391	
69	11	32	51	69	90	111	129	150	172	191	212	231	250	272	295	310	331	352	369	392	
70	12	33	52	70	91	112	130	151	173	192	213	232	251	273	296	311	332	353	370	393	
71	13	34	53	71	92	113	131	152	174	193	214	233	252	274	297	312	333	354	371	394	
72	14	35	54	72	93	114	132	153	175	194	215	234	253	275	298	313	334	355	372	395	
73	15	36	55	73	94	115	133	154	176	195	216	235	254	276	299	314	335	356	373	396	
74	16	37	56	74	95	116	134	155	177	196	217	236	255	277	300	315	336	357	374	397	
75	17	38	57	75	96	117	135	156	178	197	218	237	256	278	281	316	337	358	375	398	
76	18	39	58	76	97	118	136	157	179	198	219	238	257	279	282	317	338	359	376	399	
77	19	40	59	77	98	119	137	158	180	199	220	239	258	280	283	318	339	360	377	400	
78	20	21	60	78	99	120	138	159	161	200	201	240	259	261	284	319	340	341	378	382	
79	1	22	41	79	100	101	139	160	162	181	202	223	260	262	285	320	323	342	379	383	
80	3	23	42	80	81	102	140	141	163	182	203	224	241	263	286	301	324	343	380	384	
81	4	24	43	61	82	103	102	121	142	165	183	204	225	242	264	287	302	325	344	361	385

Номер варианта	Номера задач по разделам																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
82	5	25	44	62	83	104	122	143	166	184	205	226	243	265	288	303	326	345	362	386
83	6	26	45	63	84	105	123	144	167	185	206	227	244	266	289	304	327	346	363	387
84	7	27	46	64	85	106	124	145	168	186	207	228	245	267	290	305	328	347	364	388
85	8	28	47	65	86	107	125	146	169	187	208	229	246	268	291	306	329	348	365	389
86	9	29	48	66	87	108	126	147	170	188	209	230	247	269	292	307	330	349	366	390
87	10	30	49	67	88	109	127	148	171	189	210	231	248	270	293	308	331	350	367	391
88	11	31	50	68	89	110	128	149	172	190	211	232	249	271	294	309	332	351	368	392
89	12	32	51	69	90	111	129	150	173	191	212	233	250	272	295	310	333	352	369	393
90	13	33	52	70	91	112	130	151	174	192	213	234	251	273	296	311	334	353	370	394
91	14	34	53	71	92	113	131	152	175	193	214	235	252	274	297	312	335	354	371	395
92	15	35	54	72	93	114	132	153	176	194	215	236	253	275	298	313	336	355	372	396
93	16	36	55	73	94	115	133	154	177	195	216	237	254	276	299	314	337	356	373	397
94	17	37	56	74	95	116	134	155	178	196	217	238	255	277	300	315	338	357	374	398
95	18	38	57	75	96	117	135	156	179	197	218	239	256	278	281	316	339	358	375	399
96	19	39	58	76	97	118	136	157	180	198	219	240	257	279	282	317	340	359	376	400
97	20	40	59	77	98	119	137	158	163	199	220	221	258	280	283	318	321	360	377	382
98	1	22	60	78	99	120	138	159	164	200	201	222	259	261	284	319	322	341	378	383
99	2	23	41	79	100	101	139	160	165	181	202	223	260	262	285	320	323	342	379	384
100	3	24	42	80	81	102	140	141	166	182	203	224	241	263	286	301	324	343	380	385

1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Движение электрона в атоме имеет вероятностный характер. Пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,95–0,90) может находиться электрон, называется атомной орбиталью. Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами, получившими название квантовых чисел (n, l, m_l). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения, различающиеся на единицу. Квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и пространственную ориентацию (m_l) атомной орбитали. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму: сферическую, гантелеобразную и т.д.

Электронное облако характеризуют четыре квантовых числа:
 n – главное, обозначает энергетический (квантовый) уровень электрона;

l – орбитальное, определяет момент количества движения (энергетический подуровень);

m_l – магнитное, определяет магнитный момент;

m_s – спин (возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси).

Электроны в атоме отличаются друг от друга хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому на одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов, различающихся значениями спинов $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$. Заполнение орбиталей электронами происходит в следующей последовательности:

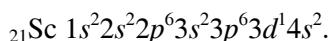
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^{14} 5d^{2-10} 6p^6 7s^2 6d^1 5f^{14} 6d^{2-10} 7p^6 \dots (1)$$

Порядок заполнения электронами у некоторых элементов (d -элементов) может изменяться в связи с переходом («прова-

лом») электронов с внешних (наружных) орбиталей на свободные, более близкие к ядру. Число валентных электронов (ковалентность) определяется по числу неспаренных (одиночных) электронов.

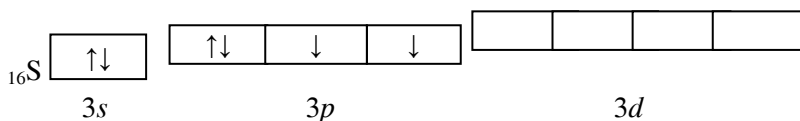
Пример 1. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 21.

Решение. В Периодической системе химических элементов (прил., табл. П.6) под номером 21 находится элемент скандий, его положение – 4-й период, 3-я группа, т.е. число его электронов 21, число уровней 4:



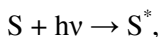
Пример 2. Определите ковалентность атома серы в невозбужденном и возбужденном состояниях, а также ковалентность иона S^{2-} .

Решение. Согласно положению в Периодической системе атом серы имеет следующую электронную формулу: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Электронно-графическая схема наружного (внешнего) уровня имеет вид:

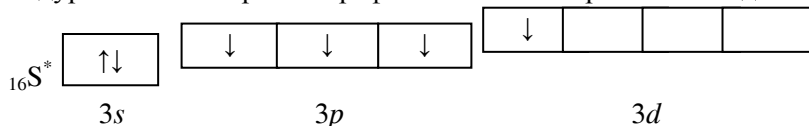


Ковалентность (число неспаренных электронов) равна 2.

Переход в возбужденное состояние:

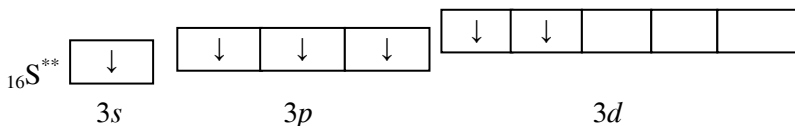


приводит к переходу одного электрона на более высокий ($3d$) подуровень. Электронно-графическая схема принимает вид:

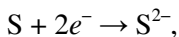


Ковалентность становится равной 4.

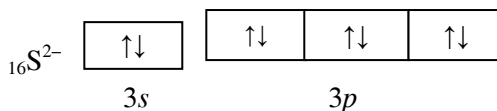
Более высокая степень возбуждения приводит к образованию 6 неспаренных электронов:



Образование иона:



приводит к изменению электронно-графической схемы:



Ковалентность становится равной 0.

Задания

1–20. Составьте электронные формулы атома А и электронно-графические схемы атома Б (в возбужденном состоянии) и иона В (табл. 2). Укажите их ковалентность. Определите набор квантовых чисел последнего электрона элемента А.

Таблица 2

Номер задания	А	Б	В
1	Sr	W*	Te ²⁻
2	Ga	Ca*	As ³⁺
3	Au	P*	Al ³⁺
4	V	Te*	Ca ²⁺
5	Te	Al*	Zn ²⁺
6	Th	Cl*	N ²⁺
7	La	Pb*	P ⁺
8	Ac	V*	Cl ⁻
9	Lu	Br*	O ⁻

Номер задания	А	Б	В
10	Se	Ti*	Si ²⁺
11	Fe	Ga*	P ³⁺
12	Co	Si*	Cl ²⁺
13	Ti	Sn*	In ³⁺
14	Ra	Ge*	Cr ³⁺
15	As	Se*	O ²⁻
16	Ni	Mg*	Se ²⁺
17	Ho	As*	Ba ²⁺
18	Ge	Ba*	As ³⁻
19	W	Cr*	Г
20	Sm	S*	Na ⁺

2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодическая система химических элементов является выражением периодического закона, открытого Д.И. Менделеевым в 1869 г. Периодический закон в настоящее время формулируется следующим образом: свойства простых веществ, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов. Широкое распространение получили две формы периодической системы: короткопериодный вариант и длиннопериодный. Структура короткопериодного варианта системы представлена в прил., табл. П.б. В начале каждого периода расположены элементы, являющиеся типичными металлами, в конце периода (перед благородными газами) – типичные неметаллы.

С увеличением заряда ядра атома периодически изменяется электронное строение атомов, а также их свойства: размеры (радиусы), энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, способность к окислению или восстановлению, кислотно-основные свойства и т.д.

Пример 3. Исходя из положения элементов лития, бериллия и азота в Периодической системе, охарактеризуйте свойства высших оксидов и соответствующих гидроксидов (оснований или кислот). Сравните основания (кислоты) по силе.

Решение. Структура электронной оболочки атома $\text{Li } 1s^2 2s^1$. Такое строение характерно для типичного металла, т.е. атом лития способен отдавать электрон (быть восстановителем), чтобы иметь завершённый наружный электронный слой.

Атом бериллия, имеющий электронную структуру $1s^2 2s^2$, способен отдавать два электрона, т.е. проявляет также свойства металла, однако менее выраженные (так как увеличивается заряд ядра). Оксид лития Li_2O – типичный основной оксид, гидроксид лития LiOH – сильное основание (щелочь). Оксид бериллия BeO проявляет амфотерные свойства. $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид.

Атом азота, имеющий электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^3$, стремится к присоединению недостающих до «октета» трех электронов, т.е. проявляет свойства типичного неметалла (окислителя). Формула высшего оксида азота N_2O_5 , а соответствующего гидроксида HNO_3 . Оксид проявляет кислотные свойства, гидроксид – одна из самых сильных кислот.

Эти свойства соответствуют положению данных элементов в Периодической системе: атом лития находится в начале 2-го периода, как щелочной металл, атом бериллия занимает промежуточное положение между типичным металлом и неметаллами, атом азота расположен ближе к концу периода, как типичный неметалл.

Задания

21–40. Исходя из положения указанных элементов (табл. 3) в Периодической системе, охарактеризуйте свойства высших оксидов и соответствующих гидроксидов (кислот или оснований). Какие основания или кислоты из данных пар являются более сильными? Ответ обоснуйте.

Таблица 3

Номер задания	Элемент	Элемент
21	Азот	Фосфор
22	Бериллий	Кальций
23	Углерод	Кремний
24	Барий	Бериллий
25	Сера	Селен
26	Калий	Скандий
27	Кремний	Углерод
28	Хлор	Кремний
29	Углерод	Свинец
30	Натрий	Алюминий
31	Углерод	Азот
32	Кальций	Кадмий
33	Йод	Хлор
34	Литий	Калий
35	Фосфор	Сера
36	Хром	Мышьяк
37	Кремний	Свинец
38	Бор	Алюминий
39	Марганец	Хром
40	Мышьяк	Азот

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

По характеру распределения электронной плотности между атомами в молекуле химические связи традиционно разделяют на ковалентные, ионные и металлические.

Ковалентная связь между атомами образуется двумя электронами с противоположными спинами, при этом каждый атом

предоставляет по одному неспаренному электрону. Чем в большей степени перекрываются электронные облака взаимодействующих атомов, тем связь будет прочнее. В месте перекрывания электронных облаков фиксируется повышенная электронная плотность, в зависимости от распределения которой связь является либо неполярной (симметричное распределение), либо полярной (несимметричное). Несимметричность определяется разностью электроотрицательностей $\Delta\chi$. Например, в молекуле H_2 неполярная, в молекуле HCl полярная ковалентная связь.

Важными свойствами ковалентной связи являются насыщенность и направленность. Насыщенность означает, что валентный электрон может участвовать в образовании только одной связи. Направленность определяет пространственную конфигурацию молекулы (линейная, треугольная, тетраэдрическая, пирамидальная, угловая формы молекул). Ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (в отличие от более распространенного обменного механизма), называется донорно-акцепторной (NH_4Cl , комплексные ионы).

Ионная связь возникает в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Как правило, ионная связь образуется между элементами с большим различием значений электроотрицательности ($NaCl$, CaF_2).

Металлическая связь – связь между катионами металла, закрепленными в узлах металлической кристаллической решетки, и свободными электронами (большинство металлов).

Атом водорода и атом элемента с высокой электроотрицательностью способны к образованию еще одной химической связи – *водородной*. Водородная связь носит ковалентный характер и является важным типом межмолекулярных взаимодействий (например, связь между молекулами HF , H_2O).

Задания

41. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как со-

гласно методу валентных связей можно объяснить строение молекулы воды?

42. Какая ковалентная связь называется неполярной, полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Какие из молекул N_2 , H_2O , HI являются диполями?

43. Какая связь называется донорно-акцепторной? На примере комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ укажите донор и акцептор.

44. С помощью метода валентных связей охарактеризуйте пространственную конфигурацию молекул: а) $BeCl_2$; б) CH_4 .

45. Поясните термин «кратность» химической связи и приведите примеры молекул, содержащих ординарные, двойные и тройные связи. Отметьте в приведенных структурных формулах молекул σ - и π -связи.

46. Что называется дипольным моментом молекулы? Как он изменяется в ряду молекул: HCl , HBr , HI ? Каков тип химической связи между атомами в данных молекулах?

47. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь образуется за счет sp - , sp^2 - , sp^3 -гибридизации орбиталей атома А? Приведите примеры химических соединений.

48. Рассмотрите пространственное строение молекул этана, этилена и ацетилена, отметьте σ - и π -связи. Какая связь (σ или π) является более прочной, более реакционно-способной?

49. Какая химическая связь называется ионной? Рассмотрите механизм ее образования на примере молекулы KCl . Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите примеры молекул с типично ионными связями. Укажите тип кристаллической решетки.

50. Какие кристаллические структуры называются ионными, молекулярными, атомными, металлическими? Приведите примеры веществ, имеющих эти структуры. Какие частицы находятся в узлах решеток данных веществ?

51. Изобразите геометрическое строение молекул CO и CO₂, указывая тип гибридизации центрального атома, полярность связей и полярность молекул в целом.

52. Как можно объяснить природу сил межмолекулярного взаимодействия? Укажите, какие взаимодействия (ориентационные, индукционные или дисперсные) преобладают в каждом из веществ: жидкая вода, газообразные аргон, азот, аммиак?

53. В веществах NH₃, N₂, CaBr₂, Ca определите тип химической связи. Сравните данные вещества по термической устойчивости, растворимости в воде и способности к диссоциации.

54. Определите ковалентности бора и углерода в соединениях BF₃ и CF₄ и покажите строение этих молекул.

55. Укажите тип гибридизации центрального атома в молекулах CH₄, NH₃, H₂O. Покажите взаимное расположение гибридных орбиталей и углы между ними.

56. Какая химическая связь называется водородной? Приведите примеры веществ с водородными связями. Как влияет межмолекулярная водородная связь на физические свойства вещества?

57. Определите тип химической связи в веществах KCl, Fe, O₂, H₂O и сравните эти вещества по свойствам (термической устойчивости, растворимости в воде, способности к диссоциации).

58. Почему однопипные на первый взгляд молекулы NH₃ и BH₃ имеют разную пространственную конфигурацию? Дайте этому объяснение с учетом строения атомов, типа гибридизации и изобразите геометрическое строение молекул.

59. Чем различаются структуры кристаллов NaCl и Na? Укажите: а) типы химических связей; б) типы кристаллических решеток; в) различия в физических свойствах.

60. Определите тип химической связи для веществ CH₄, H₂, Ni, NaCl. Сравните их по термической устойчивости, растворимости в воде и способности к диссоциации.

4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям.

Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при химической реакции, протекающей при постоянной температуре, называется тепловым эффектом реакции.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией, а уравнения химических реакций, в которых указывается тепловой эффект, – термохимическими уравнениями. При этом указывается агрегатное состояние как исходных веществ, так и продуктов реакции. Если вещество в твердом состоянии существует в нескольких полиморфных модификациях, то необходимо указать модификацию. С термохимическими уравнениями можно проводить такие же математические операции, как и с алгебраическими.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1840): тепловой эффект химической реакции (при постоянных давлении P и температуре T) зависит только от химической природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути ее протекания. Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{r,298}^0$) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов:

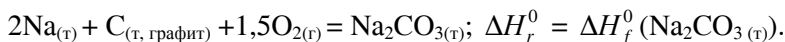
$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum n \Delta H_{f,298(\text{прод.})}^0 - \sum n \Delta H_{f,298(\text{исх.})}^0 \quad (2)$$

Здесь индекс « 0 » означает стандартные условия; r – реакцию (reaction); f – образование (formation); 298 – это стандартная температура (K); n – стехиометрические коэффициенты.

Если теплота в ходе реакции выделяется, то реакция называется экзотермической ($\Delta H < 0$), если поглощается, то эндотермической ($\Delta H > 0$).

Стандартной энтальпией образования сложного вещества $\Delta H_{f,298}^0$ называется тепловой эффект изобарного процесса (изменение энтальпии) образования 1 моль вещества при стандартных условиях (298 К, 101325 Па) из соответствующего количества моль простых веществ, находящихся в стандартном состоянии и при стандартных условиях. Единица измерения энтальпии – кДж/моль. Стандартная энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.

Например, стандартная энтальпия образования кристаллического $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})}$ равна тепловому эффекту следующей реакции:



Закон Гесса имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций, для которых они не могут быть определены экспериментально или это очень сложно сделать.

Термодинамические расчеты позволяют определить тепловой эффект и вероятность протекания реакции.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция в изобарно-изотермических условиях, определяется действием двух факторов: 1) энтальпийного – тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей энергией (с наименьшей энтальпией); 2) энтропийного – тенденцией к переходу ее в более неупорядоченное состояние.

Количественной мерой беспорядка (степени неупорядоченности) является *энтропия S*.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц

в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Изменение энтропии в химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum n S_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n S_{298(\text{исх.})}^0. \quad (3)$$

Энтропия – единственная функция состояния системы, для которой можно определить не только изменение, но и абсолютное значение. Единица измерения энтропии – Дж/(моль · К). Отметим, что энтропия веществ всегда больше нуля.

Влияние энтальпии и энтропии на ход реакций определяет изменение энергии Гиббса ΔG . При стандартных условиях

$$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - 298 \Delta S_{r,298}^0. \quad (4)$$

При других температурах изменение энергии Гиббса можно рассчитать согласно уравнению:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T \Delta S_{r,298}^0. \quad (5)$$

Величины ΔH_r^0 и ΔS_r^0 у большинства реакций примерно до 1500 К не сильно зависят от температуры, поэтому для полуколичественных оценок их часто считают постоянными и равными $\Delta H_{r,298}^0$ и $\Delta S_{r,298}^0$ соответственно. Значения этих величин легко рассчитать по выражениям (2) и (3).

Условием принципиальной возможности протекания химической реакции является неравенство: $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно; если $\Delta G = 0$, система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Вклады энтропийного ($-T\Delta S$) и энтальпийного (ΔH) факторов значительно зависят от температуры.

При $T \rightarrow 0$ энтропийный фактор $-T\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta G \approx \Delta H$.

Доминирующим становится энтальпийный фактор, поэтому при низких температурах, как правило, протекают самопроизвольно экзотермические реакции.

При $T \rightarrow \infty$ энтальпийный фактор $|\Delta H| \ll |-T\Delta S|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Доминирующим становится энтропийный фактор, поэтому при высоких температурах, как правило, самопроизвольно протекают реакции, ведущие к увеличению энтропии.

Таким образом, при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно также рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ:

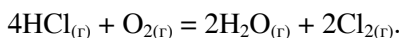
$$\Delta G_{r,298}^0 = \sum n \Delta G_{f,298(\text{прод.})}^0 - \sum n \Delta G_{f,298(\text{исх.})}^0. \quad (6)$$

При условии, что $\Delta G = 0$, можно рассчитать температуру, при которой устанавливается равновесие:

$$T = \frac{\Delta H_{r,298}^0}{\Delta S_{r,298}^0}, \quad (7)$$

где T – температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакций.

Пример 4. Определите, возможно ли протекание реакции в стандартных условиях ($T_1 = 298$ К) и при температуре $T_2 = 1000$ К:



Решение. Для того чтобы определить возможность протекания реакции, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из прил., табл. П.2, необходимые данные:

Вещество	HCl _(г)	O _{2(г)}	Cl _{2(г)}	H ₂ O _(г)
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-92,3	0	0	-241,8
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	186,7	205,0	223,0	188,7

1. Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции можно рассчитать по формуле (2):

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum n \Delta H_{f,298(\text{прод.})}^0 - \sum n \Delta H_{f,298(\text{исх.})}^0.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= \left[2\Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_{f,298}^0 (\text{Cl}_2) \right] - \\ &\quad - \left[4\Delta H_{f,298}^0 (\text{HCl}) + \Delta H_{f,298}^0 (\text{O}_2) \right] = \\ &= \left[2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0 \right] - \left[4 \cdot (-92,3) + 0 \right] = -114,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

2. Изменение энтропии в химической реакции определяем по формуле (3):

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum n S_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n S_{298(\text{исх.})}^0.$$

Получим:

$$\begin{aligned} \Delta S_{r,298}^0 &= \left[2 \cdot S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot S_{298}^0 (\text{Cl}_2) \right] - \\ &\quad - \left[4 \cdot S_{298}^0 (\text{HCl}) + S_{298}^0 (\text{O}_2) \right] = \\ &= \left[2 \cdot 188,7 + 2 \cdot 223,0 \right] - \left[4 \cdot 186,7 + 205,0 \right] = -128,4 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

3. Вычисляем изменение энергии Гиббса реакции ($\Delta G_{r,298}^0$), протекающей при температуре T_1 , по формуле (4):

$$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T_1 \Delta S_{r,298}^0,$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = (-114,4) - 298 \cdot (-128,4 \cdot 10^{-3}) = -76,1 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_{r,298}^0 < 0$, то рассматриваемая реакция при температуре 298 К самопроизвольно протекает в прямом направлении. Знак ΔG определяет энтальпийный фактор.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при температуре T_2 ($T_2 = 1000$ К) по уравнению (5):

$$\Delta G_{r,T_2}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T_2 \Delta S_{r,298}^0.$$

$$\Delta G_{r,1000}^0 = -114,4 - 1000 (-128,4 \cdot 10^{-3}) = 14 \text{ кДж.}$$

Получилось, что энергия Гиббса химической реакции больше нуля, следовательно, самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при $T_2 = 1000$ К термодинамически невозможно. Знак ΔG определяет энтропийный фактор.

При увеличении температуры величина энергии Гиббса увеличивается, а вероятность протекания прямой реакции уменьшается.

Задания

61–80. Для реакции, соответствующей Вашему номеру задания (табл. 4), рассчитайте:

1. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях ($\Delta H_{r,298}^0$). Выделяется или поглощается тепло при протекании реакции? Эндо- или экзотермической является данная реакция?

2. Изменение энтропии реакции при стандартных условиях ($\Delta S_{r,298}^0$).

3. Изменение энергии Гиббса реакции, протекающей при $T_1 = 298 \text{ K}$ ($\Delta G_{r,298}^0$) и температуре T_2 ($\Delta G_{r,T_2}^0$), считая, что ΔH_r^0 и ΔS_r^0 не зависят от температуры. Укажите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет знак $\Delta G_{r,298}^0$ и $\Delta G_{r,T_2}^0$. Сделайте вывод о влиянии температуры на вероятность самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

Все термодинамические расчеты необходимо выполнять с использованием температуры по шкале Кельвина.

Таблица 4

Номер задания	Реакция	$T_2, ^\circ\text{C}$
61	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = 3\text{Fe}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	400
62	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
63	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	600
64	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	900
65	$\text{MgCO}_{3(\text{r})} = \text{MgO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	700
66	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	800
67	$2\text{KClO}_{3(\text{r})} = 2\text{KCl}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})}$	100
68	$\text{BaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{BaCO}_{3(\text{r})}$	400
69	$4\text{HBr}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Br}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	900
70	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
71	$\text{CaCO}_{3(\text{r})} = \text{CaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1000
72	$4\text{FeS}_{2(\text{r})} + 11\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 8\text{SO}_{2(\text{r})}$	300
73	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{S}_{(\text{r})}$	100
74	$\text{FeO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	750
75	$2\text{NaHCO}_{3(\text{r})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	500
76	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{SO}_{3(\text{r})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{r})}$	600
77	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	800
78	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{r})} = 2\text{PbO}_{(\text{r})} + 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	900
79	$2\text{CuS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CuO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	400
80	$\text{PbO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})} = \text{PbSO}_{4(\text{r})}$	800

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Раздел химии, изучающий скорости протекания химических реакций, их механизм, а также факторы, влияющие на скорость, называется химической кинетикой.

Скорость химической реакции v выражается изменением концентрации C какого-либо исходного реагента или продукта реакции в единицу времени t .

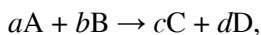
В случае односторонних химических реакций концентрации исходных веществ с течением времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{\text{исх}} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$). Скорость реакции обязательно величина положительная, поэтому математическое определение средней скорости реакции в промежутке времени Δt записывают следующим образом:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (8)$$

В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в моль/л (моль/дм³), а время – в секундах. Поэтому скорость химической реакции выражается в моль · л⁻¹ · с⁻¹.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагирующих веществ, температура и действие катализатора. Другие же факторы действуют на определенные типы реакций. Так, интенсивность облучения влияет на фотохимические реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает *закон действующих масс* (ЗДМ): при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам реакции. Аналитическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (9)$$

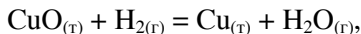
где k – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрациях компонентов, равных 1 моль/дм³.

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений (для газов). Для каждой реакции при постоянной температуре константа скорости есть величина постоянная.

В гомогенных реакциях, если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то закон действующих масс можно выразить, используя величину парциального давления газа (P):

$$v = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b. \quad (10)$$

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действующих масс не входят концентрации твердых веществ. Например, при реакции восстановления оксида меди водородом:



реакция идет на поверхности CuO. Скорость этой реакции зависит как от концентрации водорода, так и от площади поверхности твердого оксида меди, значение которой входит в константу скорости реакции. При одной и той же степени измельчения твердого вещества и постоянной температуре скорость реакции зависит только от концентрации (или давления) водорода:

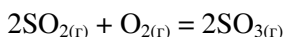
$$v = k \cdot [\text{H}_2] \text{ или } v = kP_{\text{H}_2}.$$

Для *сложных* гомогенных реакций закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. Скорость сложных реакций определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

Закон действующих масс справедлив только для простых реакций, протекающих в одну стадию согласно уравнению реакции.

В гетерогенных процессах, отличающихся сложностью и многостадийностью, закон действующих масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является сама химическая реакция.

Пример 5. Определите, как изменится скорость прямой реакции



в следующих условиях:

а) если концентрации исходных веществ увеличить в два раза;

б) если объем газовой смеси увеличить в три раза.

Решение. Согласно закону действующих масс начальная скорость реакции

$$v_1 = k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

а) После увеличения концентраций SO_2 и O_2 в два раза

$$v_2 = k \cdot (2[\text{SO}_2])^2 \cdot 2[\text{O}_2] = 8k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Скорость прямой реакции увеличится в 8 раз.

б) После увеличения объема газовой смеси в три раза концентрации веществ соответственно уменьшатся в три раза:

$$v_3 = k \left(\frac{[\text{SO}_2]}{3} \right)^2 \cdot \frac{[\text{O}_2]}{3} = \frac{k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{27}.$$

Скорость прямой реакции уменьшится в 27 раз.

Скорость химических реакций очень чувствительна к действию температуры. В большинстве случаев скорость реакции с повышением температуры увеличивается. Если при повыше-

нии температуры не меняется механизм реакции, то увеличение скорости реакции определяется увеличением константы скорости данной реакции.

Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры было введено понятие температурного коэффициента скорости (γ), равного отношению константы скорости при температуре $(T + 10)$ к константе скорости при температуре T (т.е. γ показывает, во сколько раз изменяется константа скорости при увеличении температуры на 10°C):

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (11)$$

Экспериментально установлено, что при увеличении температуры на каждые 10°C скорость многих гомогенных реакций увеличивается в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа), поэтому

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (12)$$

или

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (13)$$

где $v_{T_1}, v_{T_2}, k_1, k_2$ – скорости и константы скоростей реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно. Температура может быть выражена как в $^\circ\text{C}$, так и в K , так как изменение температуры не зависит от единиц измерения ($\Delta t = \Delta T$).

Используя математическое выражение правила Вант-Гоффа, можно рассчитать:

– какова будет константа скорости (или скорость) реакции при заданной температуре, если известны значения этих величин при двух других температурах;

– на сколько градусов надо повысить (или понизить) температуру реакции, чтобы скорость ее увеличилась (или уменьшилась) в N раз;

– при какой температуре следует проводить реакцию, чтобы она закончилась за определенное время, если известны температурный коэффициент реакции и скорость ее при любой температуре;

– температурный коэффициент реакции и т.д.

Пример 6. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 10 до 100 °С, если коэффициент $\gamma = 2$?

Решение. По правилу Вант-Гоффа (12):

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

отсюда

$$\frac{v_{100}}{v_{10}} = 2^{\frac{100 - 10}{10}} = 512 \text{ раз.}$$

Следовательно, скорость реакции, протекающей при температуре 100 °С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции, протекающей при температуре 10 °С, в 512 раз.

Задания

81–100. Для реакции, соответствующей Вашему номеру задания (табл. 5), выполните следующее:

1. Напишите уравнение для скорости прямой реакции согласно закону действующих масс.

2. Определите, как изменится скорость прямой реакции в следующих условиях:

а) если концентрацию каждого из исходных веществ увеличить в a раз;

б) если объем исходных веществ увеличить в b раз.

3. Определите, как изменится скорость этой реакции при повышении температуры от T_1 до T_2 с заданным значением γ .

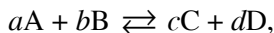
Таблица 5

Номер задания	Реакция	a	b	γ	T_1	T_2
81	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	3	2	2	20	40
82	$2\text{AsH}_{3(r)} = 2\text{As}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	2	3	2	40	60
83	$2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{2(r)}$	3	3	3	30	50
84	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	4	2	3	25	45
85	$2\text{CuS}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{CuO}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$	2	2	4	15	55
86	$\text{CH}_{4(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	3	3	3	35	65
87	$2\text{NO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{NOCl}_{(r)}$	3	2	3	40	70
88	$4\text{Fe}(\text{OH})_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(r)}$	2	2	2	55	85
89	$2\text{NH}_{3(r)} = \text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	2	3	2	35	65
90	$2\text{NO}_{2(r)} + 2\text{S}_{(r)} = \text{N}_{2(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$	4	2	4	20	60
91	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = 2\text{Fe}_{(r)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	2	3	3	25	45
92	$\text{NO}_{2(r)} + \text{SO}_{2(r)} = \text{NO}_{(r)} + \text{SO}_{3(r)}$	2	2	3	30	55
93	$\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{(r)} = \text{H}_2\text{S}_{(r)}$	3	2	2	25	35
94	$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} = 2\text{HI}_{(r)}$	3	3	2	60	80
95	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{S}_{(r)}$	4	2	4	45	75
96	$\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	2	4	2	20	40
97	$2\text{N}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	2	2	3	55	85
98	$2\text{Cl}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{Cl}_2\text{O}_{(r)}$	3	2	3	35	65
99	$\text{N}_2\text{O}_{(r)} + \text{NO}_{2(r)} = 3\text{NO}_{(r)}$	3	3	2	25	65
100	$2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}_{2(r)}$	2	2	4	40	70

6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции обратимы, т.е. они не доходят до конца и одновременно протекают в противоположных направлениях.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого гомогенного процесса



при котором скорость прямой (\rightarrow) реакции равна скорости обратной (\leftarrow) реакции, и вследствие этого состав системы со временем не изменяется. Равновесие устанавливается не потому, что процесс прекратился, а потому, что процесс протекает в двух направлениях с одинаковой скоростью, т. е. равновесие имеет динамический характер.

Химическое равновесие характеризуется константой равновесия K_p . Выраженная через концентрацию, она имеет вид

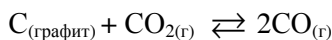
$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (14)$$

Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления P_i компонентов:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (15)$$

Для гетерогенных систем в уравнение константы равновесия входят концентрации тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Например, для реакции



$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.$$

Константа химического равновесия K_p зависит от природы реагентов и температуры и не зависит от концентрации реагентов. Если в системе присутствует катализатор, то он в равной

степени изменяет скорости и прямой, и обратной реакции, ускоряет достижение химического равновесия, но не изменяет значения K_p .

По величине константы равновесия можно судить о степени протекания реакции. При очень большом значении K_p равновесие реакции сильно сдвинуто вправо (в сторону продуктов), а при очень низком значении K_p реакция протекает в очень незначительной степени и равновесная смесь содержит преимущественно реагенты. Кроме того, по величине K_p можно вычислять концентрации реагентов и продуктов при достижении равновесия, а также ΔG реакции.

Константа равновесия связана с ΔG химической реакции следующими соотношениями:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \text{ или } K_p = e^{(-\Delta G/RT)}. \quad (16)$$

Чем более отрицательна величина ΔG , тем больше величина константы равновесия, т.е. в системе преобладают продукты реакции. Если $\Delta G > 0$, то в смеси преобладают исходные вещества. При $\Delta G = 0$ получим $K_p = 1$.

Пример 7. Равновесие гомогенной системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/дм³): $[\text{SO}_2] = 0,2$; $[\text{O}_2] = 0,1$; $[\text{SO}_3] = 0,5$. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

Решение. Определяем константу равновесия:

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,5^2}{0,2^2 \cdot 0,1} = 62,5.$$

Исходные концентрации SO_2 и O_2 находим на основе уравнения реакции. На образование 2 моль SO_3 расходуется 2 моль SO_2 , а на образование 0,5 моль SO_3 требуется 0,5 моль SO_2 . Учи-

тывая равновесную концентрацию SO_2 , находим его первоначальную концентрацию:

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх}} = 0,2 + 0,5 = 0,7 \text{ моль/дм}^3.$$

На образование 2 моль SO_3 необходимо израсходовать 1 моль O_2 , а для получения 0,5 моль SO_3 потребуется $0,5/2 = 0,25$ моль, отсюда

$$[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,1 + 0,25 = 0,35 \text{ моль/дм}^3.$$

При химическом равновесии концентрации веществ, оставшихся неизрасходованными в результате реакции, остаются постоянными, если не изменяются условия.

При изменении условий: температуры, давления, концентрации реагирующих веществ – химическое равновесие смещается, происходит увеличение или уменьшение скорости прямой или обратной реакции.

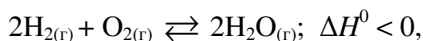
Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Причем, если равновесие смещается в сторону продуктов реакции, то говорят, что равновесие сместилось вправо, и наоборот, если произошло смещение равновесия в сторону исходных веществ, то говорят, что равновесие сместилось влево.

Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет это воздействие.

При увеличении концентрации какого-либо исходного реагента равновесие реакции смещается в сторону расходования его, т.е. вправо (с образованием продуктов реакции).

Равновесие можно сместить вправо, если уменьшать концентрацию продукта. Несмотря на изменение равновесия и установление новых равновесных концентраций веществ, константа равновесия не изменяется.

При изменении температуры изменяются скорости как прямой, так и обратной реакции, но в разной степени. Для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), при понижении температуры – в сторону экзотермической ($\Delta H < 0$). Так, в следующей экзотермической реакции:



повышение температуры способствует обратной реакции, идущей с поглощением теплоты, т.е. равновесие сместится в сторону исходных веществ.

Для смещения равновесия с целью получения продукта при экзотермической реакции необходимо тепло отводить, а при эндотермической – подводить.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения количества вещества газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания количества вещества газов, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа моль газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

Пример 8. Определите, как надо изменить концентрации, температуру, давление, чтобы сместить равновесие вправо в следующих реакциях:



Решение. а) Для данной реакции $\Delta H < 0$, т.е. прямая реакция идет с выделением тепла, обратная – с поглощением. Поэтому для смещения равновесия в сторону прямой реакции необходимо понизить температуру.

Протекание реакции в прямом направлении сопровождается уменьшением давления (из 4 молекул газов образуется 2), поэтому для смещения равновесия вправо следует увеличить давление.

Увеличение концентраций исходных веществ N_2 и H_2 и уменьшение концентрации NH_3 также способствует протеканию прямой реакции.

б) Для смещения равновесия этой реакции вправо необходимо повысить температуру, увеличить концентрацию N_2 и O_2 , уменьшить концентрацию NO . Изменение давления не вызовет смещения равновесия, так как число моль газов до реакции и после реакции одинаково.

Задания

101–120. Для реакции, соответствующей Вашему номеру задания (табл. 6), выполните следующее:

1. Рассчитайте константу равновесия K_C и первоначальные концентрации исходных веществ, учитывая заданные значения равновесных концентраций (все вещества – газообразные).

2. На основании принципа смещения равновесия Ле Шателье определите, как влияют на смещение равновесия в реакции давление, температура и концентрации веществ, участвующих в реакции. Определите условия наиболее полного протекания реакции в прямом направлении.

Таблица 6

Номер задания	Уравнение реакции	Равновесные концентрации, моль/дм ³
101	$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 HBr; \Delta H^0 < 0$	$[H_2] = 0,1; [Br_2] = 0,2; [HBr] = 0,2$
102	$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2; \Delta H^0 < 0$	$[CO] = 0,2; [O_2] = 0,1; [CO_2] = 0,3$
103	$C_2H_4 + Cl_2 \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2; \Delta H^0 < 0$	$[C_2H_4] = 0,1; [Cl_2] = 0,2; [C_2H_4Cl_2] = 0,2$

Номер задания	Уравнение реакции	Равновесные концентрации, моль/дм ³
104	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2; \Delta H^0 < 0$	$[\text{HI}] = 0,2; [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5$
105	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{SO}_3] = 0,05; [\text{SO}_2] = 0,2;$ $[\text{O}_2] = 0,1$
106	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2;$ $\Delta H^0 < 0$	$[\text{CO}] = 0,5; [\text{H}_2\text{O}] = 0,3;$ $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,2$
107	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}; \Delta H^0 > 0$	$[\text{H}_2] = 0,4; [\text{I}_2] = 0,3; [\text{HI}] = 0,5$
108	$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{NH}_3] = 0,2; [\text{N}_2] = 0,1; [\text{H}_2] = 0,3$
109	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2; \Delta H^0 < 0$	$[\text{CO}] = 0,5; [\text{Cl}_2] = 0,1;$ $[\text{COCl}_2] = 0,5$
110	$\text{PBr}_3 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{PBr}_5; \Delta H^0 < 0$	$[\text{PBr}_3] = 0,01; [\text{Br}_2] = 0,03;$ $[\text{PBr}_5] = 0,5$
111	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2; \Delta H^0 < 0$	$[\text{NO}] = 0,2; [\text{O}_2] = 0,3; [\text{NO}_2] = 0,4$
112	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2; \Delta H^0 < 0$	$[\text{SO}_2] = 0,2; [\text{Cl}_2] = 0,1;$ $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0,4$
113	$2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{S}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1; [\text{H}_2] = 0,2; [\text{S}_2] = 0,2$
114	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0,2; [\text{SO}_2] = [\text{Cl}_2] = 0,3$
115	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}; \Delta H^0 < 0$	$[\text{H}_2] = 0,1; [\text{O}_2] = 0,3; [\text{H}_2\text{O}] = 0,3$
116	$\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{COCl}_2] = 0,2; [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,3$
117	$2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{HCl}] = 0,05; [\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 0,08$
118	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4; \Delta H^0 < 0$	$[\text{C}_2\text{H}_2] = 0,1; [\text{H}_2] = 0,03;$ $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0,2$
119	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2; \Delta H^0 > 0$	$[\text{SO}_3] = 0,1; [\text{SO}_2] = 0,05;$ $[\text{O}_2] = 0,3$
200	$2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2;$ $\Delta H^0 > 0$	$[\text{NOCl}] = 0,04; [\text{NO}] = 0,08;$ $[\text{Cl}_2] = 0,04$

7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора или растворителя.

Массовая доля (процентная концентрация) ω выражается числом граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 граммах раствора. Например, в 100 г раствора с массовой долей КОН 15 % содержится 15 г щелочи и 85 г воды. Массовая доля измеряется в долях единицы или в процентах.

Массовую долю растворенного вещества вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{m}{m_p} \cdot 100 \%, \quad (17)$$

где m – масса растворенного вещества, г; m_p – масса раствора, г.

Масса раствора складывается из массы растворенного вещества и массы растворителя.

Молярная концентрация (молярность) C_M выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 дм³ раствора. Молярная концентрация измеряется в моль/дм³. Для записи концентрации таких растворов используют сокращение «М», например: 1М CaCl₂.

Молярную концентрацию вычисляют по формуле:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (18)$$

где n – количество растворенного вещества, моль; V – объем раствора, дм³; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Нормальная концентрация (нормальность) C_n , или молярная концентрация эквивалентов, выражается числом молей эквивалентов растворенного вещества n , содержащихся в 1 дм³ раствора. Нормальная концентрация измеряется в моль-экв/дм³. Для записи концентрации таких растворов используют сокращение «н.», например: 0,1 н. раствор KMnO₄.

Нормальную концентрацию вычисляют по формуле:

$$C_n = \frac{n}{V} = \frac{m}{\Xi \cdot V}, \quad (19)$$

где \mathcal{E} – молярная масса эквивалента, г/моль-экв; n – количество вещества эквивалента, моль.

Молярная масса эквивалента \mathcal{E} равна частному от деления молярной массы вещества на суммарный заряд катионов в кислотно-основных реакциях или на число электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Например, молярная масса эквивалента сульфата алюминия

$$\mathcal{E}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль-экв.}$$

Мольная доля x вещества в растворе – отношение количества молей данного компонента к общему количеству молей всех компонентов. Мольную долю выражают в долях единицы.

Мольную долю вещества вычисляют по формуле:

$$x = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (20)$$

где n_i – количество вещества i -го компонента в растворе, моль; $\sum n_i$ – количество вещества всех компонентов в растворе, моль.

Моляльная концентрация (моляльность) C_m показывает количество молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г (1 кг) растворителя. Моляльная концентрация измеряется в моль/кг растворителя.

Моляльную концентрацию вычисляют по формуле:

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}}, \quad (21)$$

где n – количество вещества, моль; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

Титр T – количество граммов растворенного вещества в 1 см³ раствора, г/см³.

Титр вычисляют по формуле:

$$T = \frac{m}{V}, \quad (22)$$

где m – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, см³.

Часто для расчета титра используют другую формулу:

$$T = \frac{C_n \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (23)$$

где C_n – нормальная концентрация раствора, моль-экв/дм³; \mathcal{E} – молярная масса эквивалента вещества, г/моль-экв.

Пример 9. Определите массовую долю ω (%) хлорида калия в растворе, содержащем 53 г KCl в 500 см³ раствора, плотность которого $\rho = 1,063$ г/см³.

Решение. Найдем массу раствора:

$$m_p = \rho V.$$

Тогда

$$\omega = \frac{m}{m_p} \cdot 100 \% = \frac{m}{\rho V} \cdot 100 \%.$$

Отсюда массовая доля хлорида калия в растворе

$$\omega = \frac{53 \cdot 100}{1,063 \cdot 500} = 9,97 \%.$$

Пример 10. В 150 г воды растворили 12 г карбоната натрия. Рассчитайте мольную долю вещества в растворе.

Решение. Найдем количество растворенного вещества и количество растворителя:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{12}{106} = 0,11 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{150}{18} = 8,33 \text{ моль.}$$

Отсюда по формуле (20)

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,11}{8,33 + 0,11} = 0,013.$$

Пример 11. Определите молярную концентрацию эквивалента хлорида алюминия, если в $0,5 \text{ дм}^3$ раствора содержится 35 г AlCl_3 .

Решение. Найдем молярную массу эквивалента:

$$\text{Э} = \frac{M(\text{AlCl}_3)}{3} = \frac{133,33}{3} = 44,54 \text{ г/моль-экв.}$$

Тогда молярная концентрация эквивалента AlCl_3 в растворе

$$C_{\text{н}} = \frac{m}{\text{Э} \cdot V} = \frac{35}{44,5 \cdot 0,5} = 1,58 \text{ моль-экв /дм}^3.$$

Пример 12. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 $0,5 \text{ н.}$ раствора щелочи. Чему равна нормальная концентрация кислоты?

Решение. Поскольку вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальной концентрации реагируют в равных объемах.

При разных нормальных концентрациях объемы раствора реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{н}2}}{C_{\text{н}1}}, \quad (24)$$

где $V_1, C_{\text{н}1}$ – объем и нормальная концентрация щелочи; $V_2, C_{\text{н}2}$ – объем и нормальная концентрация кислоты.

Отсюда

$$C_{\text{н2}} = \frac{V_1 \cdot C_{\text{н1}}}{V_2} = \frac{25 \cdot 0,5}{50} = 0,25 \text{ н. или } 0,25 \text{ моль-экв/дм}^3.$$

Пример 13. К 1 дм³ раствора КОН с массовой долей 10 % (плотность 1,092 г/см³) прибавили 0,5 дм³ раствора КОН с массовой долей 5 % (плотность 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2 дм³. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра раствора КОН с массовой долей 10 % равна 1092 г. Находим массу КОН в этом растворе:

$$1092 \cdot 10/100 = 109,2 \text{ г.}$$

Масса 0,5 дм³ раствора с массовой долей 5 % равна 522,5 г. Находим массу КОН в этом растворе:

$$522,5 \cdot 5/100 = 26,1 \text{ г.}$$

В общем объеме полученного раствора (2 дм³) масса КОН составляет:

$$109,2 + 26,1 = 135,3 \text{ г.}$$

Поскольку молярная масса КОН 56 г/моль, то молярная концентрация этого раствора

$$C_{\text{М}} = \frac{135,3}{2 \cdot 56} = 1,2 \text{ моль/дм}^3.$$

Задания

121. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора хлорида кальция с массовой долей 20 %, плотность которого 1,18 г/см³.

122. Определите нормальную концентрацию раствора NaOH с массовой долей 30 %, плотность которого $1,33 \text{ г/см}^3$. К 1 дм^3 этого раствора прибавили 5 дм^3 воды. Вычислите массовую долю NaOH в полученном растворе.

123. Вычислите молярную, нормальную и моляльную концентрации раствора хлорида алюминия с массовой долей 16 %, плотность которого $1,15 \text{ г/см}^3$.

124. Какое вещество и в каком количестве (г) останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 см^3 0,2 н. раствора KOH?

125. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора AgNO_3 , потребовалось 50 см^3 0,2 н. раствора HCl. Чему равна нормальная концентрация раствора AgNO_3 ? Какое количество (г) AgCl выпало в осадок?

126. Какой объем раствора HCl с массовой долей 20 % (плотность $1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 дм^3 раствора с массовой долей 10,2 % (плотность $1,050 \text{ г/см}^3$)?

127. Какой объем раствора KOH с массовой долей 50 % (плотность $1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 дм^3 раствора с массовой долей 6 % (плотность $1,048 \text{ г/см}^3$)?

128. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальная концентрация и титр раствора H_2SO_4 ?

129. Какое количество (г) KCl нужно растворить в воде массой 400 г, чтобы приготовить раствор соли с массовой долей 20 %?

130. Из 500 г раствора хлорида натрия с массовой долей 15 % выпарили 100 см^3 воды. Какой стала массовая доля соли в растворе?

131. Из 19 кг раствора с массовой долей 20 % при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля соли в охлажденном растворе?

132. Смешали два раствора азотной кислоты: $0,3 \text{ дм}^3$ с концентрацией 1 моль/дм^3 и $0,1 \text{ дм}^3$ с концентрацией 3 моль/дм^3 . Определите молярную концентрацию конечного раствора.

133. Определите объем воды, выпаренной из 300 см^3 раствора хлорида бария с массовой долей 4% (плотность $1,033 \text{ г/см}^3$), если в полученном растворе массовая доля 10% .

134. Какой объем воды необходим для разбавления 200 см^3 этилового спирта с массовой долей 96% (плотность $0,8 \text{ г/см}^3$) до раствора с массовой долей спирта 10% ?

135. В 150 г воды растворили $11,2 \text{ г}$ соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте массовую долю безводной соли в растворе.

136. Определите мольную долю азотной кислоты в растворе, если массовая доля кислоты составляет 40% .

137. Определите массовую долю этанола в водном растворе, если его мольная доля равна $0,8$.

138. Определите молярную концентрацию раствора, если массовая доля карбоната натрия в этом растворе составляет 12% .

139. В 250 см^3 воды поместили $1,5 \text{ г}$ натрия. Рассчитайте молярную концентрацию и массовую долю вещества в растворе.

140. Смешали два раствора нитрата бария: 20 г с массовой долей 5% и 30 г с массовой долей 10% . Определите массовую долю соли в полученном растворе.

8. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Качество природных вод оценивается комплексом различных химических, физико-химических и других показателей. К основным показателям относятся жесткость, солесодержание, водородный показатель рН, щелочность, окисляемость.

Жесткость воды является одним из наиболее важных показателей качества природной воды. Она обусловлена наличием растворимых солей кальция и магния различных кислот. Общую жесткость воды J_0 выражают суммарной концентрацией ионов кальция и магния, которую вычисляют в ммоль-экв/дм³:

$$Ж_0 = \frac{m_1}{Э_1 \cdot V} + \frac{m_2}{Э_2 \cdot V}, \quad (25)$$

где m_1 , m_2 – масса катионов кальция и магния или соответствующих им солей, мг; $Э_1$, $Э_2$ – молярная масса катионов эквивалентов кальция и магния или соответствующих им солей, г/моль; V – объем воды, $дм^3$.

За единицу жесткости принимают жесткость воды, в 1 $дм^3$ которой содержится 1 ммоль-экв ионов кальция и магния, что соответствует содержанию ионов Ca^{2+} 20,04 мг/ $дм^3$ или ионов Mg^{2+} 12,15 мг/ $дм^3$.

В зависимости от содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} природные воды делят на несколько категорий (ммоль-экв/ $дм^3$): 0–1,5 – очень мягкая; 1,5–3,0 – мягкая; 3,0–6,0 – средняя; 6,0–11,0 – жесткая; более 11 – очень жесткая.

По составу различают карбонатную $Ж_к$ и некарбонатную $Ж_н$ жесткость воды. Карбонатная жесткость обусловлена содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, некарбонатная жесткость характеризует наличие в воде других солей.

В зависимости от способа устранения жесткость воды бывает двух видов: временная и постоянная. Временная, или гидрокарбонатная, удаляется кипячением воды в течение определенного времени. Гидрокарбонаты при этом подвергаются разложению:



Постоянная жесткость обусловлена наличием в воде солей кальция и магния серной, соляной, фосфорной и кремниевой кислот, которые при кипячении сохраняются в растворе. Для устранения постоянной жесткости воды применяют различные методы: реагентные, электрохимические, мембранные, ионообменные, а также различные комбинированные методы.

Пример 14. Определите общую, карбонатную и некарбонатную жесткость воды, а также рассчитайте солесодержание природной воды, если известно, что в 10 дм³ содержится 2628 мг гидрокарбоната магния, 1220 мг хлорида кальция, 960 мг хлорида натрия.

Решение. Молярная масса Mg(HCO₃)₂ $M_1 = 146$ г/моль, молярная масса CaCl₂ $M_2 = 111$ г/моль. Отсюда молярные массы эквивалентов будут следующими: $\mathcal{E}_1 = 73$ г/моль, $\mathcal{E}_2 = 55,5$ г/моль.

Находим карбонатную и некарбонатную жесткость:

$$Ж_{\text{к}} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{\mathcal{E}_1 \cdot V} = \frac{2628}{73 \cdot 10} = 3,6 \text{ ммоль-экв/дм}^3,$$

$$Ж_{\text{н}} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{\mathcal{E}_2 \cdot V} = \frac{1220}{55,5 \cdot 10} = 2,2 \text{ ммоль-экв/дм}^3.$$

Тогда общая жесткость воды

$$Ж_0 = Ж_{\text{к}} + Ж_{\text{н}} = 3,6 + 2,2 = 5,8 \text{ ммоль-экв/дм}^3.$$

Солесодержание (C) рассчитывают как суммарную концентрацию всех растворенных в воде солей (г/дм³):

$$C = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} + m_{\text{CaCl}_2} + m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{2628 + 1220 + 960}{10} = 480 \text{ мг/дм}^3$$

или 0,48 г/дм³.

Задания

141–160. Определите общую жесткость воды, карбонатную и некарбонатную, а также рассчитайте солесодержание природной воды. Данные для расчета указаны в табл. 7. Охарактеризуйте основные методы устранения жесткости воды. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Таблица 7

Номер задания	Объем воды V, м ³	Масса соли, мг				
		Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	NaCl
141	5	2268	–	720	–	960
142	10	1134	730	–	694	480
143	15	3402	–	1100	–	1440
144	20	3645	2628	–	2776	1920
145	10	2835	–	900	–	1200
146	12	2722	1320	–	1666	1152
147	8	1814	–	576	–	768
148	15	3402	1650	–	2082	1120
149	10	2268	–	540	–	650
150	20	4536	2200	–	2776	1920
151	10	3564	–	600	–	780
152	12	1976	880	–	1110	914
153	5	1296	–	360	–	600
154	12	2884	1466	–	1388	840
155	10	2349	–	840	–	1160
156	5	1781	696	–	583	720
157	15	3240	–	980	–	950
158	20	4374	2400	–	2664	1440
159	10	2025	–	756	–	768
160	10	2430	1100	–	1388	800

9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – это растворы или расплавы веществ, содержащие положительно и отрицательно заряженные частицы, существующие независимо от внешних электрических и магнитных полей.

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются *электролитической диссоциации*, т. е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются *слабыми электролитами*. В их растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



Его константа (*константа диссоциации*) связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (26)$$

Степень диссоциации α электролита называется доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т.е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

В случае электролита AX, диссоциирующего на ионы A^+ и X^- , константа и степень диссоциации связаны соотношением (*закон разбавления Оствальда*):

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C_{\text{M}} / (1 - \alpha). \quad (27)$$

где C_{M} – молярная концентрация электролита, моль/дм³.

Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то при приближенных вычислениях можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C_{\text{M}} \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{M}}}}. \quad (28)$$

Это соотношение показывает, что при разбавлении раствора (т.е. при уменьшении концентрации электролита C_M) степень диссоциации электролита возрастает.

Если в растворе электролита $AХ$ степень его диссоциации равна α , то концентрации ионов A^+ и X^- в растворе одинаковы:

$$[A^+] = [X^-] = \alpha \cdot C_M. \quad (29)$$

Подставив в выражение (29) значение α , находим:

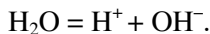
$$[A^+] = [X^-] = C_M \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{K_d C_M}. \quad (30)$$

Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, часто удобно пользоваться не константой K_d , а так называемым *показателем константы диссоциации* pK , который определяется соотношением:

$$pK = -\lg K_d. \quad (31)$$

Очевидно, что с возрастанием K_d , т.е. с увеличением силы кислоты, значение pK уменьшается; следовательно, чем больше pK , тем слабее кислота.

Вода, будучи очень слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует, образуя ионы водорода и гидроксид-ионы:



Этому процессу соответствует константа диссоциации

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}. \quad (32)$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ с достаточной точностью равна общей концентрации воды, т.е. $1000/18 = 55,55$ моль/дм³. В разбавленных водных растворах

концентрация воды мало изменяется, так что ее можно считать постоянной величиной. Тогда выражение для константы диссоциации воды можно преобразовать следующим образом:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (33)$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$, равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды*.

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксидионов одинаковы и при 25 °С составляют 10^{-7} моль/дм³. Отсюда следует, что при этой температуре $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Поскольку диссоциация воды – эндотермический процесс, то с ростом температуры она усиливается, и значение $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются *нейтральными* растворами. Так, при 25 °С в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³, в кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Вместо концентраций ионов H^+ и OH^- удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами рН и рОН и называются соответственно *водородным* и *гидроксильным* показателями:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (34)$$

Логарифмируя соотношение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ и меняя знаки на обратные, получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p} K_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (35)$$

В частности, при 25 °С $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. При этой температуре в нейтральных растворах $\text{pH} = 7$, в кислых $\text{pH} < 7$, в щелочных $\text{pH} > 7$.

Пример 15. Константа диссоциации муравьиной кислоты равна $2,1 \cdot 10^{-4}$. Найдите степень диссоциации НСООН в $0,2 \text{ M}$ растворе.

Решение. Поскольку константа диссоциации НСООН очень мала, то для расчета можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 3,24 \cdot 10^{-2}.$$

Пример 16. Степень диссоциации уксусной кислоты в $0,1 \text{ M}$ растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найдите константу диссоциации кислоты и значение $\text{p}K$.

Решение. Подставим данные задачи в уравнение закона разбавления:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0132} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда

$$\text{p}K = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75.$$

Расчет по приближенной формуле $K_d = \alpha^2 C_M$ приводит к близкому значению константы диссоциации:

$$K_d = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда $\text{p}K = 4,76$.

Пример 17. Вычислите pH $0,1 \text{ M}$ раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Найдем степень диссоциации HCN :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 8,9 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда $[H^+] = \alpha \cdot C_M = 8,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 8,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Тогда получим:

$$pH = -\lg 8,9 \cdot 10^{-6} = 5,05.$$

Пример 18. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого 2,7?

Решение. Зная pH раствора, найдем концентрацию ионов водорода: $pH = -\lg [H^+] = 2,7$, отсюда $[H^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Далее находим концентрацию гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Задачу можно решить и иным способом. Из соотношения $pH + pOH = 14$ находим:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,7 = 11,3.$$

Отсюда $-\lg [OH^-] = 11,3$ или $\lg [OH^-] = -11,3$. Этому значению логарифма соответствует следующее значение концентрации гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = 5,15 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Задания

161–180. Определите степень диссоциации α , константу диссоциации K_d , концентрацию ионов водорода $[H^+]$, гидроксид-ионов $[OH^-]$ и pH по заданным условиям в табл. 8 (величины, которые нужно определить, обозначены через x). Для многоосновных слабых электролитов в расчетах учитывайте первую ступень диссоциации. Как изменится pH раствора, если разбавить раствор в 2 раза?

Таблица 8

Номер задания	Вещество	Концентрация раствора	α	K_a	$[H^+]$, моль/дм ³	$[OH^-]$, моль/дм ³	pH
161	NaOH	0,04 г/дм ³	—	—	—	x	x
162	CH ₃ COOH	x, г/дм ³	x	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,29 \cdot 10^{-2}$	—	x
163	NH ₄ OH	0,1 моль/дм ³	x	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	x	x
164	HCN	1 моль/дм ³	x	$4,9 \cdot 10^{-10}$	x	—	x
165	HNO ₂	x, г/дм ³	x	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,23 \cdot 10^{-2}$	—	x
166	H ₃ PO ₄	0,5 моль/дм ³	x	$7,2 \cdot 10^{-3}$	x	—	x
167	NH ₄ OH	0,01 моль/дм ³	x	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	x	x
168	CH ₃ COOH	0,01 н.	0,040	x	x	—	x
169	H ₂ SO ₃	0,02 моль/дм ³	x	$1,6 \cdot 10^{-2}$	x	—	x
170	NaOH	4 г/дм ³	—	—	—	x	x
171	HNO ₂	x, моль/дм ³	0,020	$5,1 \cdot 10^{-4}$	x	—	x
172	H ₂ S	0,01 моль/дм ³	x	$1,0 \cdot 10^{-7}$	x	—	x
173	HCl	1 н.	0,880	x	x	—	x
174	Ca(OH) ₂	7,4 г/дм ³	—	—	—	x	x
175	H ₂ CO ₃	0,1 н.	0,002	x	x	—	x
176	HCOOH	x, г/дм ³	x	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$	—	x
177	H ₂ SO ₄	6 г/дм ³	—	—	x	—	x
178	H ₂ SO ₃	x, моль/дм ³	0,026	$1,6 \cdot 10^{-2}$	x	—	x
179	NH ₄ OH	x, г/дм ³	x	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	x
180	HNO ₂	x, г/дм ³	0,002	$5,1 \cdot 10^{-4}$	x	—	x

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз соли – обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к увеличению кислотности или щелочности раствора и образованию слабодиссоциированных соединений.

Различают четыре случая взаимодействия соли и воды:

1. Если соли образованы сильным основанием и сильной кислотой, то равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не смещается ($\text{pH} = 7$), т.е. гидролиз практически не происходит. К таким солям относятся, например, KCl , NaNO_3 , CaSO_4 .

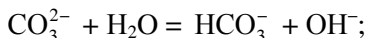
2. Если соли образованы сильным основанием и слабой кислотой, имеет место *гидролиз по аниону*.

Рассмотрим, например, гидролиз соли Na_2CO_3 :

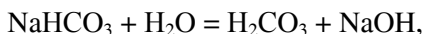
– ступень I:



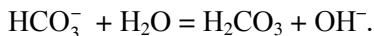
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



– ступень II:



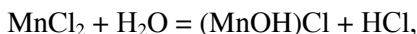
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



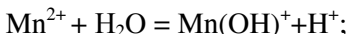
Таким образом, гидролиз по аниону приводит к появлению избытка ионов OH^- , т.е. раствор становится щелочным ($\text{pH} > 7$).

3. Если соли образованы слабым основанием и сильной кислотой, происходит *гидролиз по катиону*. Например, рассмотрим гидролиз соли MnCl_2 :

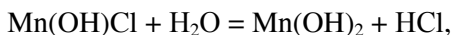
– степень I:



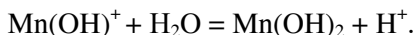
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



– степень II:

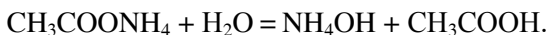


или сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

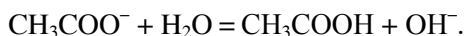
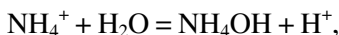


Избыток ионов H^+ в этом случае обуславливает кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

4. Если соли образованы слабым основанием и слабой кислотой, то происходит *гидролиз по катиону и аниону*. Примером служит гидролиз соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



При этом протекают параллельно два процесса:



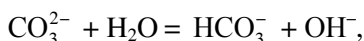
Растворы солей этого типа могут иметь слабокислотную или слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7$) в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты или основания. Если эти величины близки по силе, то гидролиз идет практически до конца.

Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза. *Степень гидролиза* β равна доле гидролизованных молекул и может быть выражена отношением концентрации гидролизованной соли C_r к концентрации растворенной соли C :

$$\beta = \frac{C_r}{C}. \quad (36)$$

Степень гидролиза определяется тремя факторами: ее значение тем больше, чем ниже концентрация раствора, больше константа гидролиза и выше температура (гидролиз – эндотермический процесс). *Константа гидролиза* K_r соответствует величине константы равновесия процесса гидролиза и в отличие от степени гидролиза β не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса.

Рассмотрим связь между константой гидролиза, степенью гидролиза и рН растворов гидролизующихся солей. При гидролизе по аниону, например:



выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K_C = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Величину $[\text{H}_2\text{O}]$, являющуюся постоянной, можно перенести в левую часть равенства, что даст новую постоянную величину – константу гидролиза:

$$K_r^I = K_C [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}. \quad (37)$$

Из выражения (33) получим: $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$, тогда

$$K_r^I = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^]}.$$

Учитывая, что константа диссоциации угольной кислоты по второй степени диссоциации

$$K_d^{\text{II}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

получим:

$$K_r^I = \frac{K_{H_2O}}{K_d^{II}}. \quad (38)$$

Поскольку $[HCO_3^-] = [OH^-] = \beta \cdot C$, а $[CO_3^{2-}] = (1 - \beta) \cdot C$, то константа гидролиза и степень гидролиза связаны между собой отношением, аналогичным закону разбавления Оствальда:

$$K_r^I = \frac{\beta^2}{1 - \beta} C. \quad (39)$$

При малых значениях β

$$K_r^I = \beta^2 \cdot C, \quad (40)$$

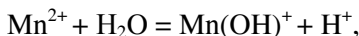
следовательно,

$$\beta = \sqrt{\frac{K_r^I}{C}}. \quad (41)$$

Поскольку $[OH^-] = \beta \cdot C = \sqrt{K_r^I \cdot C}$, следовательно, при гидролизе по аниону:

$$pH = 14 + 0,5 \cdot \lg(K_r^I \cdot C). \quad (42)$$

При гидролизе по катиону, например:



рассуждая аналогично, получим:

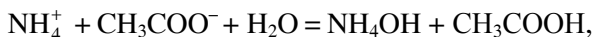
$$K_r^I = \frac{[Mn(OH)^+][H^+]}{[Mn^{2+}]} = \frac{[Mn(OH)^+]K_{H_2O}}{[Mn^{2+}][OH^-]},$$

$$K_r^I = \frac{K_{H_2O}}{K_d^{II}},$$

Поскольку $[\text{H}^+] = \beta \cdot C = \sqrt{K_r^1 \cdot C}$, следовательно, при гидролизе по катиону:

$$\text{pH} = -0,5 \cdot \lg(K_r^1 \cdot C). \quad (43)$$

Если гидролиз протекает и по катиону, и по аниону, например:



то константа гидролиза

$$\begin{aligned} K_r &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \\ &= K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(А)}} \cdot K_{\text{д(Б)}}}, \quad (44)$$

где $K_{\text{д(А)}}$ – константа диссоциации слабого основания; $K_{\text{д(Б)}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Поскольку $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \beta \cdot C$, а $[\text{NH}_4^+] = (1 - \beta) \cdot C$, то степень гидролиза в этом случае не зависит от концентрации соли:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(А)}} K_{\text{д(Б)}}}}. \quad (45)$$

Не зависит от концентрации соли в случае гидролиза по катиону и аниону также и pH раствора, так как $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ определяются константами диссоциации слабых основания и кислоты:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{д(А)}}}{K_{\text{д(Б)}}}. \quad (46)$$

Поэтому в данном случае

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{д(А)}}}{K_{\text{д(Б)}}}}, \quad (47)$$

$$\text{pH} = -\frac{0,5 \cdot \lg(K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{д(А)}})}{K_{\text{д(Б)}}}. \quad (48)$$

Если гидролиз средней соли протекает в две ступени, то константу гидролиза по ступени I рассчитывают по уравнению:

$$K_{\text{г}}^{\text{I}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}^{\text{II}}}, \quad (49)$$

а по ступени II – по уравнению:

$$K_{\text{г}}^{\text{II}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}^{\text{I}}}, \quad (50)$$

где $K_{\text{д}}^{\text{I}}$ и $K_{\text{д}}^{\text{II}}$ – константы диссоциации по I и II ступеням для кислоты (в случае гидролиза по аниону) или для основания (в случае гидролиза по катиону).

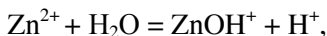
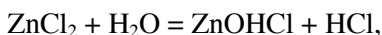
Поскольку константы диссоциации кислот и оснований по I ступени, как правило, значительно больше констант диссоциации по II ступени, то $K_{\text{г}}^{\text{II}} \ll K_{\text{г}}^{\text{I}}$. Гидролиз солей слабых многоосновных кислот или слабых многокислотных оснований протекает преимущественно по I ступени, и при приближенных расчетах гидролизом по II ступени и последующим можно пренебречь.

Константы гидролиза кислых или основных солей рассчитывают как константы гидролиза средних солей по II ступени.

Пример 19. Вычислите константу гидролиза K_r и pH 0,01M раствора хлорида цинка.

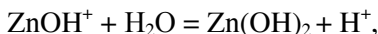
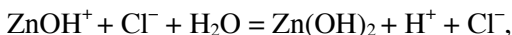
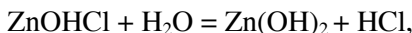
Решение. Соль $ZnCl_2$ образована слабым основанием $Zn(OH)_2$ и сильной кислотой HCl , поэтому гидролизуется по катиону:

– ступень I:



$$K_r^I = \frac{K_{H_2O}}{K_{д(Zn(OH)_2)}^{II}};$$

– ступень II:



$$K_r^{II} = \frac{K_{H_2O}}{K_{д(Zn(OH)_2)}^I}.$$

По прил., табл. П.3, находим константы диссоциации для I и II ступени диссоциации гидроксида цинка:

$$K_{д(Zn(OH)_2)}^I = 1,32 \cdot 10^{-5}, \quad K_{д(Zn(OH)_2)}^{II} = 4,90 \cdot 10^{-7}.$$

Отсюда:

$$K_r^I = \frac{10^{-14}}{4,90 \cdot 10^{-7}} = 2,04 \cdot 10^{-8}, \quad K_r^{II} = \frac{10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-5}} = 7,58 \cdot 10^{-10}.$$

Рассчитываем концентрации ионов водорода, образующихся на I и II ступенях гидролиза, и суммарную концентрацию:

$$[H^+]^I = \sqrt{K_r^I \cdot C} = \sqrt{2,04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}} = 1,43 \cdot 10^{-5},$$

$$[\text{H}^+]^{\text{II}} = \sqrt{K_r^{\text{II}} \cdot C} = \sqrt{7,58 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}} = 2,75 \cdot 10^{-6},$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]^{\text{I}} + [\text{H}^+]^{\text{II}} = 1,705 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,705 \cdot 10^{-5}) = 4,77.$$

Отсюда делаем вывод, что среда кислотная.

Задания

181–200. Укажите, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу, напишите молекулярные, ионные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза и, используя данные табл. 9, вычислите константу гидролиза K_r , степень гидролиза β и pH водных растворов солей заданной концентрации C по первой ступени гидролиза.

Таблица 9

Номер задания	Соли	C , моль/дм ³
181	CuSeO ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Ca(CH ₃ COO) ₂ , BaCl ₂	10 ⁻¹
182	NaClO ₄ , ZnSO ₄ , (NH ₄) ₂ S, KCN	10 ⁻²
183	Na ₃ AsO ₄ , MgCO ₃ , AlCl ₃ , CaSO ₄	10 ⁻³
184	CrCl ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ S, CH ₃ COONH ₄	10 ¹
185	KI, NH ₄ Br, Na ₃ PO ₄ , FeC ₂ O ₄	10 ⁻²
186	CH ₃ COONa, AgNO ₂ , NH ₄ Cl, Cr ₂ (SO ₄) ₃	10 ⁻¹
187	Ca(ClO ₃) ₂ , CrCl ₃ , K ₂ Se, NH ₄ CN	10 ⁻²
188	Pb(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₂ , Rb ₂ CO ₃	10 ⁻³
189	K ₂ SO ₃ , ZnBr ₂ , CuF ₂ , Ca(ClO ₄) ₂	10 ⁻¹
190	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ S, Fe(CN) ₂ , CaI ₂	10 ⁻²
191	MnCl ₂ , Sr(NO ₃) ₂ , K ₃ AsO ₄ , (NH ₄) ₂ CO ₃	10 ⁻¹

Номер задания	Соли	C , моль/дм ³
192	Rb ₂ S, KNO ₃ , MgHPO ₄ , CuC ₂ O ₄	10 ⁻¹
193	Mg(CH ₃ COO) ₂ , HgCl ₂ , Li ₂ SO ₃ , CsCl	10 ⁻²
194	AgCH ₃ COO, Li ₂ SO ₃ , Rb ₂ SO ₄ , Bi(NO ₃) ₃	10 ⁻³
195	BaS, Pb(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ Se, Ca(NO ₃) ₂	10 ⁻¹
196	HCOONH ₄ , CoCl ₂ , Li ₂ SO ₃ , MgC ₂ O ₄	10 ⁻¹
197	Sr(NO ₃) ₂ , PbCl ₂ , Cs ₂ TeO ₃ , NH ₄ CNS	10 ⁻¹
198	Na ₃ PO ₄ , SnI ₂ , Be(ClO) ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇	10 ⁻²
199	Pb(CH ₃ COO) ₂ , ZnSO ₄ , K ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ SeO ₄	10 ⁻³
200	BaSO ₄ , MnCO ₃ , CdCl ₂ , Sr(CN) ₂	10 ⁻¹

11. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Истинные растворы – гомогенные системы. Растворенные вещества в них находятся в виде ионов, молекул или атомов, размер которых не превышает 10⁻⁷ см. При увеличении размеров частиц система становится гетерогенной, состоящей из двух или более фаз, с развитой поверхностью раздела. Такие системы получили название *дисперсных*.

Дисперсные системы состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой. Ее называют дисперсной фазой.

Дисперсная фаза (ДФ) и дисперсионная среда (ДС) могут быть в каждом из трех агрегатных состояний – твердом (Т), жидком (Ж) и газообразном (Г), образуя девять различных сочетаний. Типы и примеры систем приведены в табл. 10.

По степени дисперсности (в зависимости от размера частиц d) дисперсные системы делятся на следующие виды:

- ультрамикрорегетерогенные (УМГ) системы, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см;
- микрорегетерогенные (МГ) системы, $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- грубодисперсные системы, $d \geq 10^{-3}$ см.

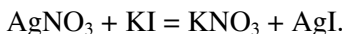
К коллоидным системам, согласно С.С. Воюцкому, относятся системы, у которых размеры частиц составляют 10^{-7} – 10^{-5} см.

Таблица 10

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Обозначение системы	Название системы	Примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, некоторые сплавы (самцветы, сталь, чугун, цветные стекла)
	Жидкая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, некоторые минералы (опал, жемчуг)
	Газообразная	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, алюмогель, активные угли
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии (взвеси) в природных водах, золи металлов, бактерии
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
	Газообразная	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Порошки, табачный дым, угольная пыль
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи
	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуацией плотности	Атмосфера

Коллоидная частица золя имеет сложное строение. Характерной особенностью является наличие на ее поверхности заряда, обусловленного адсорбцией ионов. Основную часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из большого числа атомов или молекул нерастворимого в воде вещества. На поверхности агрегата фиксируются потенциалоопределяющие ионы. Эта часть мицеллы называется ядром. Вокруг ядра располагаются противоионы адсорбционного слоя. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов образует коллоидную частицу. Она всегда имеет заряд, соответствующий знаку заряда потенциалоопределяющих ионов. Остальные противоионы образуют диффузионный слой мицеллы.

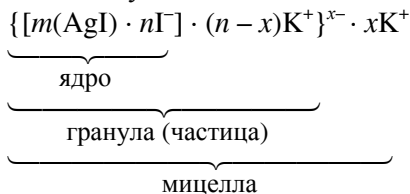
Рассмотрим строение мицеллы йодида серебра, полученного в результате реакции:



Возможны два варианта образования мицеллы:

1. В избытке находится раствор йодида калия. Ядро мицеллы образуется из золя малорастворимого йодида серебра AgI . На его поверхности в соответствии с правилом избирательной адсорбции начинают сорбироваться йодид-ионы (Γ), которые находятся в избытке и могут пойти на достройку ядра. Они придают отрицательный заряд ядру мицеллы и являются потенциалоопределяющими. К этому слою присоединяются положительно заряженные ионы калия (K^+), которые образуют адсорбционный слой противоионов. Часть ионов калия слабо связана с ядром и может диссоциировать, формируя диффузионный слой ионов.

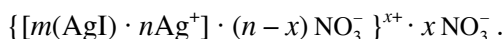
В этом случае мицелла имеет следующее строение:



Здесь m – количество молекул AgI (агрегат основного вещества); n – число потенциалопределяющих ионов; $(n - x)$ – количество противоионов в адсорбционном слое; x – число противоионов в диффузионном слое.

Нейтрализация частицы идет за счет диффузионного слоя ионов xK^+ , поэтому мицелла в целом электронейтральна, а заряд частицы равен $x-$.

2. В избытке находится раствор нитрата серебра. В этом случае образуется мицелла с противоположным знаком потенциалопределяющих ионов:

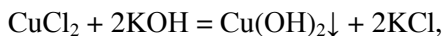


В дисперсных системах могут протекать различные процессы. Например, адсорбция – процесс самопроизвольного изменения концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом. Адсорбционная емкость – это максимальное количество вещества, которое способен поглотить адсорбент.

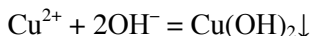
Коагуляция – это процесс объединения частиц дисперсной фазы в агрегаты. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется порогом коагуляции.

Пример 20. Напишите уравнение реакции получения золя гидроксида меди (II) путем взаимодействия растворов хлорида меди (II) и гидроксида натрия одинаковой концентрации. Составьте формулу мицеллы гидрозоль гидроксида меди (II), если в избытке взят раствор хлорида меди. Определите заряд частиц (гранул) золя.

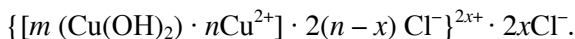
Решение. Уравнение данной реакции имеет вид:



или в ионном виде:



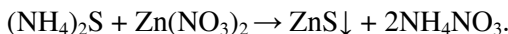
Агрегат – $m(\text{Cu}(\text{OH})_2)$; потенциалопределяющими ионами служат ионы Cu^{2+} , так как CuCl_2 в избытке. Формула мицеллы гидроксида меди(II):



Заряд частицы равен $2x+$.

Пример 21. Какой минимальный объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ концентрацией 0,001 моль/дм³ следует добавить к 20 см³ раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,0025 моль/дм³ для того, чтобы получить золь с отрицательным зарядом частиц? Напишите формулу мицеллы этого золя.

Решение. Получим гидрозоль сульфида цинка в результате следующей реакции:

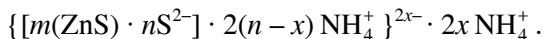


Используя формулу (24), находим, что для полной реакции с 20 см³ 0,0025 М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ необходим раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в объеме

$$V = \frac{20 \cdot 0,0025}{0,001} = 50 \text{ см}^3.$$

Если взять объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ более 50 см³, то получим золь с отрицательным зарядом частиц.

Формула мицеллы:



Пример 22. Раствор гидроксида лития объемом 100 мл с концентрацией 0,1 моль/дм³ находился в контакте с катионитом массой 1,5 г. После достижения равновесия концентрация

лития в растворе составила 0,023 моль/дм³. Определите адсорбционную емкость катионита по ионам лития.

Решение. Адсорбционная емкость находится по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (51)$$

где C_0 и C_p – соответственно концентрация исходного раствора гидроксида лития и раствора после контактирования с сорбентом, моль/дм³; V – объем раствора, находящегося в контакте с катионитом, дм³; m – масса катионита, г.

Получим:

$$A = \frac{(0,1 - 0,023) \cdot 0,1}{1,5} = 0,0051 \text{ моль/г.}$$

Пример 23. В каждую из трех пробирок налито по 5 см³ золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую пробирку добавлено 1,5 см³ 0,5 н. раствора KNO₃, во вторую – 1 см³ 0,02 н. раствора Sr(NO₃)₂, а в третью – 4 см³ 0,008 н. раствора Fe(NO₃)₃. Вычислите пороги коагуляции электролитов.

Решение. Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называют порогом коагуляции γ .

Порог коагуляции (ммоль/дм³) можно вычислить по формуле

$$\gamma = \frac{C_n \cdot V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + V_{\text{золя}}}, \quad (52)$$

где C_n – молярная концентрация эквивалента электролита (нормальная концентрация), моль-экв/дм³; $V_{\text{эл}}$, $V_{\text{золя}}$ – объемы электролита и золя соответственно, дм³.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$$\gamma_{\text{KNO}_3} = 0,5 \cdot 0,0015 \cdot 1000 / (0,0015 + 0,005) = 115,38 \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$\gamma_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} = 0,02 \cdot 0,001 \cdot 1000 / (0,001 + 0,005) = 3,33 \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$\gamma_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 0,008 \cdot 0,004 \cdot 1000 / (0,004 + 0,005) = 3,55 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Задания

201. Напишите формулу мицеллы золя йодида серебра, полученного добавлением 40 см³ раствора нитрата серебра с концентрацией 0,002 моль/дм³ к 50 дм³ раствора йодида калия с концентрацией 0,001 моль/дм³.

202. Золь сульфата бария получен смешиванием равных объемов растворов Ba(NO₃)₂ и H₂SO₄. Напишите формулу мицеллы. Какой из растворов имеет большую концентрацию, если частицы (гранулы) золя перемещаются к аноду?

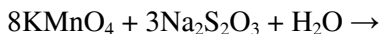
203. Золь хлорида серебра получен смешиванием 5 см³ раствора нитрата серебра и 10 см³ раствора хлорида лития равных концентраций. Запишите формулу мицеллы золя.

204. Имеется раствор, содержащий хлорид бария и бромид натрия. Определите, какие вещества нужно добавить в небольшом количестве к этому раствору, чтобы частица имела заряд: а) положительный; б) отрицательный.

205. Золь кремниевой кислоты получен при взаимодействии растворов K₂SiO₃ и HCl. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если частицы (гранулы) золя в электрическом поле движутся к аноду.

206. Какой объем 0,002 н. раствора KI надо добавить к 0,04 дм³ 0,0025 н. раствора Pb(NO₃)₂, чтобы получить золь йодида свинца, у которого при электрофорезе противоионы диффузионного слоя двигались бы к аноду? Напишите формулу мицеллы.

207. Золь диоксида марганца получают восстановлением перманганата калия тиосульфатом натрия, приливая его по каплям в раствор перманганата:





Напишите формулу мицеллы. К какому из электродов будут перемещаться частицы (гранулы) золя при электролизе?

208. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления сероводорода кислородом воздуха образуется коллоидная сера. Напишите формулу мицеллы золя серы и определите знак заряда частицы с учетом того, что сероводород является стабилизатором.

209. Золь сульфида кадмия CdS получен при взаимодействии растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и CdCl_2 . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы диффузионного слоя в электрическом поле движутся к катоду.

210. Золь гидроксида алюминия получен смешиванием равных объемов 0,002 н. раствора NaOH и 0,0001 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Какой знак заряда имеют частицы (гранулы) золя? Напишите формулу мицеллы.

211. Какой объем 0,001М раствора AsCl_3 надо прибавить к 0,02 дм³ 0,003М раствора Na_2S , чтобы частицы золя сульфида мышьяка в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы.

212. Активированный уголь массой 2,0 г поглотил 0,012 моль уксусной кислоты. Определите исходную концентрацию кислоты, если равновесная концентрация составляла 0,09 моль/см³.

213. К 1 дм³ водного раствора никотина добавили 2 угольные таблетки (1 таблетка содержит 0,25 г). Адсорбционную способность угля к никотину принять равной 0,4 моль/г. Какой должна быть предельная исходная концентрация раствора, чтобы в воде отсутствовал никотин?

214. При перемешивании 3 г активированного угля с 400 см³ бензойной кислоты ($C_0 = 0,020$ моль/дм³) в растворе осталось 0,005 моль/дм³ кислоты. Чему равна адсорбционная емкость угля?

215. Раствор соляной кислоты объемом 100 см^3 с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$ перемешивали с адсорбентом массой 2 г . После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 5 см^3 было затрачено 15 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Определите количество адсорбированной кислоты.

216. Какой объем $0,0001 \text{ н.}$ раствора AlCl_3 требуется для коагуляции $0,05 \text{ дм}^3$ золя сульфида кадмия, если порог коагуляции $\gamma_{\text{AlCl}_3} = 0,067 \text{ ммоль/дм}^3$?

217. Порог коагуляции AlCl_3 для золя оксида мышьяка равен $0,093 \text{ ммоль/дм}^3$. Какой концентрации нужно взять раствор хлорида алюминия, чтобы $0,0008 \text{ дм}^3$ его хватило для коагуляции $0,125 \text{ дм}^3$ золя?

218. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление $0,003 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора Na_2SO_4 вызывает коагуляцию $0,015 \text{ дм}^3$ золя.

219. Для коагуляции $0,05 \text{ дм}^3$ золя сульфида мышьяка можно добавить один из следующих растворов электролитов: $0,005 \text{ дм}^3$ 2 н. раствора NaCl ; $0,005 \text{ дм}^3$ $0,03 \text{ н.}$ раствора Na_2SO_4 ; $0,004 \text{ дм}^3$ $0,0005 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У какого из приведенных электролитов наименьший порог коагуляции? Определите знак заряда частиц золя.

220. Как изменится порог коагуляции электролита для золя бромида серебра, частицы которого заряжены положительно, если для коагуляции $0,1 \text{ дм}^3$ золя вместо $0,0015 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора K_2SO_4 взять $0,1 \text{ М}$ раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$?

12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который вычисляется

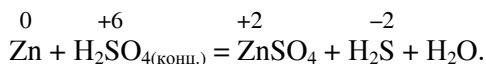
исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление к ее понижению у окислителя.

Для нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод. Рассмотрим их на примерах.

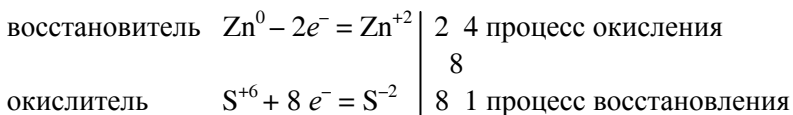
Пример 24. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление серы.

Решение. Цинк, как все металлы, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислителем является сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VIA группы равна –2. Цинк как металл II В группы имеет постоянную степень окисления, равную +2.

Сначала записываем уравнение реакции:

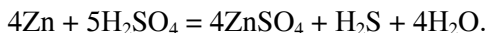


Затем составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, определяем окислитель и восстановитель:

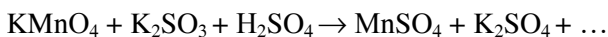


При определении коэффициентов перед окислителем и восстановителем руководствуются правилом: общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель.

Наименьшее общее кратное для отданных и принятых электронов равно 8. Разделив это число на 8, получаем коэффициент 1 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 8 на 2 получаем коэффициент 4 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции с коэффициентами будет иметь вид

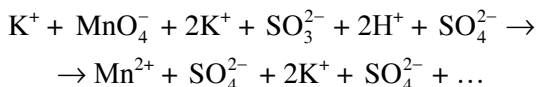


Пример 25. С помощью ионно-электронного метода составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



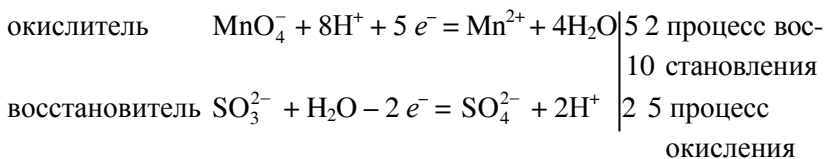
Решение. При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Написать ионное уравнение реакции:



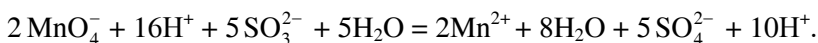
2. Составить ионно-электронные уравнения процессов восстановления и окисления с учетом среды, в которой протекает реакция; определить коэффициенты для окислителя и восстановителя.

Данная реакция протекает в кислой среде, поэтому избыток атомов кислорода связывается ионами H^+ с образованием молекул воды, а недостаток кислорода восполняется за счет молекул воды с образованием ионов H^+ :

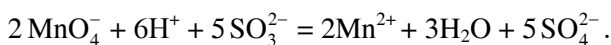


Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и его присоединение происходит по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В зависимости от характера среды в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- .

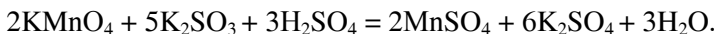
3. Суммировать ионно-электронные уравнения, умножив каждое из них на найденные коэффициенты, при необходимости провести сокращение:



После сокращения:



4. Написать уравнения в молекулярной форме и подобрать коэффициенты перед формулами остальных веществ, завершая при этом правую часть уравнения:



Пример 26. Определить направление и полноту протекания окислительно-восстановительной реакции, приведенной в примере 25, в стандартных условиях.

Решение. Направление протекания реакции определяем по величине стандартной энергии Гиббса ΔG^0 , которая связана с ЭДС окислительно-восстановительной реакции соотношением:

$$\Delta G^0 = -nFE^0, \quad (53)$$

где n – число электронов, принимающих участие в реакции (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в полуреакциях окисления и восстановления); F – постоянная Фарадея, $F \approx 96\,500$ Кл/моль; E^0 – стандартная ЭДС окислительно-восстановительной реакции, В.

Величину E^0 рассчитывают как разность стандартных электродных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя $\varphi_{\text{окисл}}^0$ и восстановителя $\varphi_{\text{восст}}^0$ (прил., табл. П.5):

$$E^0 = \varphi_{\text{окисл}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0 \quad (54)$$

Для рассматриваемой реакции:

$$E^0 = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 1,51 - 0,10 = 1,41 \text{ В.}$$

При вычислении величины ΔG^0 учитываем, что в полуреакциях окисления и восстановления участвует 10 электронов:

$$\Delta G^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 1,41 = -1\,360\,650 \text{ Дж.}$$

Поскольку $\Delta G^0 < 0$, реакция идет в прямом направлении.

Полноту протекания реакции определим по величине константы равновесия, ее рассчитываем по формуле

$$K_p = 10^{\frac{\Delta G^0}{2,3RT}} = 10^{\frac{nFE^0}{2,3RT}} = 10^{0,059nE^0}, \quad (55)$$

$$K_p = 10^{\frac{10 \cdot 1,41}{0,059}} = 10^{239}.$$

Большая величина константы равновесия свидетельствует о том, что равновесие реакции сминуто в сторону продуктов.

Задания

221–240. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций, соответствующих Вашему номеру задания (табл. 11), расставьте коэффициенты. Для реакции *a* используйте метод электронного баланса, а для реакции *б* – ионно-электронный метод. В каждой реакции определите окислитель и восстановитель. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции *б*. Определите направление и полноту протекания реакции в стандартных условиях. Значения стандартных электродных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в прил., табл. П.5.

Таблица 11

Номер задания	Уравнения реакций
221	а) $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
222	а) $\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$ б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$
223	а) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ б) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \dots$
224	а) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \dots$
225	а) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
226	а) $\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ б) $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \dots$
227	а) $\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ б) $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + \dots$
228	а) $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \dots$
229	а) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \dots$
230	а) $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \dots$
231	а) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$ б) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \dots$
232	а) $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \dots$
233	а) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$ б) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
234	а) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \dots$
235	а) $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$ б) $\text{MnO}_2 + \text{KClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$

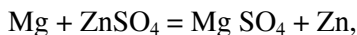
Номер задания	Уравнения реакций
236	а) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$ б) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \dots$
237	а) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \dots$
238	а) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
239	а) $\text{Ca} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
240	а) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \dots$

13. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

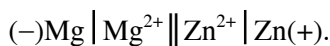
Гальванический элемент (химический источник тока) – устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент состоит из двух электродов, различающихся потенциалопределяющими процессами. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется *анодом*; электрод, на котором осуществляется восстановление, – *катодом*.

Простейший электрод представляет собой пластинку металла, погруженную в раствор соли данного металла. При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой.

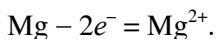
Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция



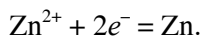
изображается следующим образом:



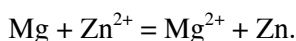
Магниевый электрод имеет меньший потенциал ($\varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 = -2,37 \text{ В}$) и является анодом. Магний окисляется и в форме ионов переходит в раствор:



Цинковый электрод, потенциал которого $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$, является катодом. На катоде восстанавливается цинк:



Складывая уравнения анодного и катодного процессов, получаем суммарное уравнение реакции:



Максимальное напряжение гальванического элемента E (В), отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента. ЭДС вычисляются по формуле:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}. \quad (56)$$

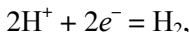
Если реакция осуществляется в стандартных условиях, то наблюдаемая при этом ЭДС называется стандартной электродвижущей силой (E^0) данного элемента:

$$E^0 = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0. \quad (57)$$

Здесь φ^0 – стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал данного электрода при концентрациях (активностях) всех веществ, участвующих в электродном процессе, равных 1 моль/дм³, и температуре 298 К, измеренный относительно стандартного водородного электрода. Значения стандартных

электродных потенциалов металлов приводятся в ряду напряжений (прил., табл. П.4).

В качестве электрода сравнения, стандартный потенциал которого считается равным нулю, принят стандартный водородный электрод, на котором осуществляется процесс:



при активности (концентрации) ионов водорода, равной 1 моль/дм³ и парциальном давлении газообразного водорода, равном нормальному атмосферному давлению (1 атм).

Потенциал водородного электрода зависит от парциального давления водорода (P_{H_2}), концентрации ионов H^+ в растворе и температуры. При стандартной температуре его величина определяется выражением

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2}. \quad (58)$$

Если парциальное давление водорода равно 1 атм, то величина потенциала водородного электрода рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}. \quad (59)$$

Зависимость электродного потенциала металла от концентрации ионов металла в растворе при стандартной температуре выражается уравнением Нернста:

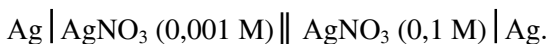
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (60)$$

где n – число электронов, принимающих участие в процессе; $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³.

Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся толь-

ко концентрацией (концентрационные гальванические элементы). Как и в рассмотренном выше случае, ЭДС такого элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов.

Пример 27. Определите ЭДС концентрационного гальванического элемента



Решение. Стандартный электродный потенциал системы $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$ равен 0,80 В. Обозначив потенциал левого электрода φ_1 , а правого φ_2 , находим по формуле (60):

$$\varphi_1 = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 0,001 = 0,80 + 0,059 \cdot (-3) = 0,62 \text{ В (анод);}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 0,1 = 0,80 + 0,059 \cdot (-1) = 0,74 \text{ В (катод).}$$

Вычисляем ЭДС элемента:

$$E^0 = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В.}$$

Задания

241. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод погружен в раствор сульфата никеля с концентрацией 0,001 моль/дм³, а другой никелевый электрод – в раствор с концентрацией 0,01 моль/дм³.

242. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, погруженных в растворы своих солей с концентрациями $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

243. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и хрома, погруженных в растворы сульфата цинка и сульфата хрома (III) соответственно. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Рассчитайте, при какой концентрации (моль/дм³) ионов Cr³⁺ ЭДС этого элемента будет равна нулю, если [Zn²⁺] = 0,001 моль/дм³.

244. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая в соответствии с уравнением $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Вычислите ЭДС этого элемента, если [Ni²⁺] = 0,01 моль/дм³, [Pb²⁺] = 0,0001 моль/дм³.

245. Гальванический элемент состоит из стандартного цинкового и стандартного хромового электродов. Определите ЭДС и напишите уравнения процессов на аноде и катоде. Рассчитайте, при какой концентрации ионов Cr³⁺ ЭДС этого элемента будет равна нулю.

246. ЭДС концентрационного гальванического элемента, составленного из никелевых электродов, равна 0,06 В. Определите концентрацию раствора сульфата никеля в анодном пространстве, если у катода она равна 0,1 моль/дм³. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

247. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин железа и кобальта, погруженных в растворы сульфатов с концентрацией ионов Fe²⁺ и Co²⁺, равной 0,01 моль/дм³. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Как изменится схема гальванического элемента и его ЭДС, если вместо раствора сульфата железа (II) использовать раствор сульфата железа (III) с концентрацией ионов Fe³⁺ 0,01 моль/дм³?

248. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Ni}^{2+}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Вычислите ЭДС этого элемента при следующих условиях: $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³; $[\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/дм³.

249. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, растворы которых имеют $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 4$. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

250. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и медной пластин, погруженных в растворы своих солей с концентрациями $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в 10 раз?

251. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/дм³.

252. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух медных электродов, различающихся концентрацией раствора сульфата меди (II) (0,01 и 1 моль/дм³).

253. ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и свинцового электрода, погруженного в 1 М раствор соли свинца, равна 126 мВ. При замыкании элемента электроны во внешней цепи перемещаются от свинцового к водородному электроду. Чему равен потенциал свинцового электрода? Составьте схему гальванического эле-

мента. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

254. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH} = 5$ при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите ЭДС элемента.

255. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³, $[\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/дм³.

256. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Вычислите ЭДС этого элемента при следующих условиях: $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$ моль/дм³.

257. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и цинковой пластин, погруженных в растворы своих солей с концентрациями $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

258. ЭДС концентрационного гальванического элемента, составленного из медных электродов, равна 0,089 В. Определите концентрацию раствора сульфата меди (II) в катодном пространстве, если у анода она равна 0,001 моль/дм³. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

259. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и железа, погруженных в растворы сульфата кадмия и сульфата железа (II) соответственно. Напишите

электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Рассчитайте, при какой концентрации (моль/дм³) ионов Fe²⁺ ЭДС этого элемента будет равна нулю, если [Cd²⁺] = 0,001 моль/дм³.

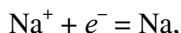
260. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, растворы которых имеют pH = 1 и pH = 5 при P_{H₂} = 1 атм. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

14. ЭЛЕКТРОЛИЗ

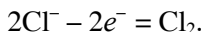
Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и раствора или расплава электролита.

Например, если в расплав хлорида натрия погрузить инертные электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться следующим образом: катионы Na⁺ – к катоду; анионы Cl⁻ – к аноду.

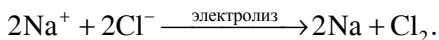
На катоде протекает процесс восстановления:



на аноде – процесс окисления:



Суммарная реакция:

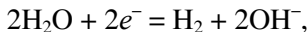


Рассмотрим *катодные процессы*, протекающие при электролизе водных растворов. На катоде возможны следующие процессы:

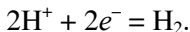
а) восстановление катионов металла:



б) восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах:



или ионов водорода в кислых растворах:



Из возможных процессов наиболее вероятен тот, которому соответствует наибольший потенциал. Потенциалы возможных процессов вычисляются с учетом явления поляризации, т.е. отклонения потенциалов от равновесных значений при протекании тока. При восстановлении металлов в процессе электролиза величина поляризации обычно небольшая, и ее можно не учитывать в расчетах. Величину потенциала металла достаточно вычислить по уравнению Нернста (60). Однако величина поляризации существенно возрастает при выделении газов, например H_2 (перенапряжение водорода η).

Величина потенциала водорода при стандартной температуре определяется выражением (58). При протекании электрического тока потенциал водорода отклоняется от равновесного в сторону меньших значений на величину перенапряжения водорода:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \eta, \quad (61)$$

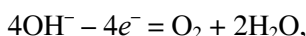
где $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i$ – потенциал водорода при наличии тока, В; η – перенапряжение водорода, В.

Сравнивая значения потенциалов $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^i$ и $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i$, можно сделать вывод о том, какой процесс происходит на катоде. Если выполняется условие $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^i > \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i$, то происходит восстановление металла. При выполнении условия $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^i < \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i$ на катоде восстанавливается водород.

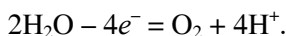
При рассмотрении *анодного процесса* следует иметь в виду, что сам анод в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза (чаще всего графит, уголь, свинец, нержавеющая сталь).

На инертном аноде при электролизе происходит окисление воды с выделением кислорода. Уравнение этого процесса имеет вид:

– в щелочной среде:

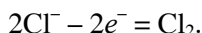


– в кислой и нейтральной:

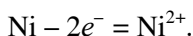


Кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-}) не способны окисляться в водных растворах (происходит окисление молекул H_2O).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей у анода разряжаются анионы (за исключением F^-). Например, ионы Cl^- окисляются с образованием хлора:



В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды, разряд анионов и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла). Будет идти тот процесс, потенциал которого меньше. Например, при электролизе NiSO_4 с никелевым анодом происходит процесс окисления металла:



Количественная характеристика процессов электролиза определяется *законом Фарадея*: масса электролита, подвергшаяся

превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (62)$$

где m – масса образовавшегося или подвергнутого превращению вещества, г; \mathcal{E} – электрохимический эквивалент (молярная масса эквивалента); I – сила тока, А; t – время, с; F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль), т.е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Электрохимический эквивалент рассчитывают как отношение молярной массы вещества M к количеству электронов n , участвующих в электродной реакции: $\mathcal{E} = M/n$.

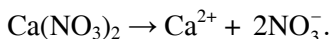
При вычислении объемов выделившихся газов закон Фарадея представляют в следующей форме:

$$V = \frac{V_3 \cdot I \cdot t}{F}, \quad (63)$$

где V – объем выделившегося газа, дм^3 ; V_3 – эквивалентный объем газа, $\text{дм}^3/\text{моль}$. При нормальных условиях $V_3 = 22,4/n$.

Пример 28. Составьте схему электролиза раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{pH} = 7$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Катодный процесс подтвердите расчетом. Анод графитовый, катод кадмиевый. Пере-напряжение водорода на кадмиевом катоде равно 1,16 В.

Решение. Запишем уравнение диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



Катодный процесс. При пропускании тока к катоду притягиваются ионы Ca^{2+} и диполи H_2O . Рассчитаем значения потен-

циалов возможных процессов. Величину потенциала металла при прохождении тока φ^i вычисляем по уравнению Нернста (60) без учета поляризации:

$$\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^i \approx \varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}} = \varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Ca}^{2+}],$$

$$\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}} = -2,866 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -2,8955 \text{ В.}$$

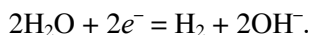
Величину равновесного потенциала водорода рассчитаем по уравнению (58). При pH раствора, равном 7, и парциальном давлении водорода в воздухе $5 \cdot 10^{-7}$ атм равновесный потенциал водорода

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 - 0,0295 \lg 5 \cdot 10^{-7} = -0,227 \text{ В.}$$

При протекании электрического тока потенциал водорода меньше равновесного на величину перенапряжения (см. формулу (61)):

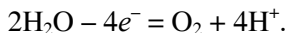
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \eta = -0,227 - 1,16 = -1,387 \text{ В.}$$

Сравним значения потенциалов: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^i > \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^i$. Следовательно, на катоде протекает процесс восстановления водорода:



В результате образования OH^- -групп возможен процесс образования в катодном пространстве $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Анодный процесс. Графитовый анод является инертным. При прохождении тока к поверхности анода притягиваются ионы NO_3^- и диполи H_2O . Кислородсодержащие ионы NO_3^- не способны окисляться в водных растворах, происходит окисление молекул H_2O :

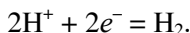


В анодном пространстве возможно образование HNO_3 .

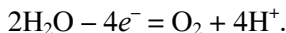
Пример 29. Ток силой 6 А пропускали через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислите массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные).

Решение. Составим уравнения процессов, протекающих на электродах.

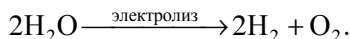
На катоде происходит восстановление ионов H^+ :



На аноде происходит электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода:



Умножая уравнение катодного процесса на 2 и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение электролиза:



Массу разложившейся воды находим по закону Фарадея, имея в виду, что $t = 1,5 \text{ ч} = 5400 \text{ с}$; $I = 6 \text{ А}$; $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{n_e} =$

$= \frac{18}{2} = 9 \text{ г/моль}$. При определении электрохимического эквивалента воды учли, что в реакции разложения 2 моль воды участвует $4e^-$, значит, на 1 моль H_2O приходится $2e^-$.

Подставляя эти данные в уравнение (62), получим:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} It}{F} = \frac{9 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,02 \text{ г}.$$

Найдем эквивалентные объемы H_2 и O_2 :

$$V_{э(H_2)} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}; \quad V_{э(O_2)} = \frac{22,4}{2} = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Рассчитаем объемы выделившихся газов:

$$V_{H_2} = \frac{V_{э(H_2)}It}{F} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 3,76 \text{ дм}^3;$$

$$V_{O_2} = \frac{V_{э(O_2)}It}{F} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 1,88 \text{ дм}^3.$$

Задания

261–280. Составьте схему электролиза раствора (табл. 12). Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Катодный процесс подтвердите расчетом. Рассчитайте массы веществ, выделившихся на электродах, при пропускании через раствор тока силой 1 А в течение 1 ч. Парциальное давление водорода в воздухе равно $5 \cdot 10^{-7}$ атм. Значения стандартных электродных потенциалов металлов приведены в прил., табл. П.4.

Таблица 12

Номер задания	Раствор	рН	$[Me^{n+}]$, моль/дм ³	Электроды		Перенапряжение водорода η , В
				Анод	Катод	
261	NiSO ₄	5	0,1	Никель	Железо	0,49
262	AgNO ₃	5	0,1	Графит	Кадмий	1,16
263	ZnSO ₄	6	0,01	Графит	Платина	0,23
264	Na ₂ SO ₄	7	0,1	Свинец	Кобальт	0,42
265	FeSO ₄	4	0,1	Платина	Платина	0,23

Номер задания	Раствор	рН	[Me ⁿ⁺], моль/дм ³	Электроды		Перенапряжение водорода η, В
				Анод	Катод	
266	MgSO ₄	7	1,0	Медь	Медь	0,67
267	KBr	7	0,1	Графит	Железо	0,49
268	Al ₂ (SO ₄) ₃	6	0,001	Графит	Платина	0,23
269	CdSO ₄	5	0,1	Кадмий	Графит	0,84
270	Ni(NO ₃) ₂	5	0,01	Никель	Никель	0,62
271	CuCl ₂	5	0,1	Медь	Медь	0,67
272	NaBr	7	0,1	Платина	Железо	0,49
273	SnCl ₂	4	0,1	Медь	Олово	1,09
274	Cr ₂ (SO ₄) ₃	5	0,01	Платина	Графит	0,84
275	NaNO ₃	7	1,0	Графит	Железо	0,49
276	MgCl ₂	7	0,1	Графит	Графит	0,84
277	CuSO ₄	5	0,1	Медь	Медь	0,67
278	MnBr ₂	6	0,01	Графит	Платина	0,23
279	Co(NO ₃) ₂	5	0,01	Кобальт	Графит	0,84
280	KCl	7	1,0	Графит	Железо	0,49

15. МЕТАЛЛЫ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Металлы – вещества, обладающие металлическим блеском, теплопроводностью, электропроводностью.

Металлы принято объединять в специальные группы. Это щелочные (Na, K, Rb, Cs), щелочно-земельные (Ba, Sr, Ca), переходные (элементы I–VIII В групп), лантаноиды и актиноиды. Эти металлы являются *s*-, *d*-, *f*-элементами. К металлам относятся также некоторые из *p*-элементов (Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi). Физические и химические свойства металлов в значительной мере определяются особенностями электронного строения

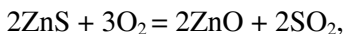
их атомов. На внешнем электронном уровне у них обычно один, два или три электрона.

Многие металлы образуют основные оксиды и гидроксиды. При этом металлы находятся в степенях окисления +1 и +2. Некоторые металлы, имеющие переменные степени окисления, могут образовывать кислотные оксиды и кислоты (степень окисления +5, +6, +7). Для *d*-элементов характерна также склонность к комплексообразованию.

Большинство металлов реагируют с кислородом. Однако многие металлы устойчивы на воздухе при обычных температурах. Некоторые металлы (Al, Cr, Co, Ni) способны покрываться плотной защитой оксидной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления.

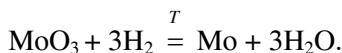
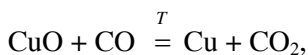
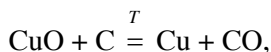
В природе большинство металлов встречается в виде соединений – оксидов и солей различного состава. Например: природным источником для получения натрия является NaCl (галит), магния – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит), железа – Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 (магнетит). В свободном состоянии в земной коре встречаются немногие металлы: платина, золото, палладий. С целью получения металлов из природных руд последние предварительно обогащают флотационным, гравитационным способами или магнитным сепарированием. Обогащенные руды подвергаются термической или химической обработке.

При обжиге сульфидных и карбонатных руд получают оксиды, например:

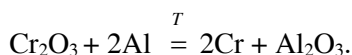


На последней стадии обработки происходит восстановление металла. В зависимости от способов получения металлов различают пиро-, гидро- и электрометаллургию.

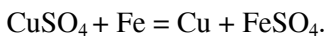
При пирометаллургическом способе восстановление металла из его оксида осуществляют с помощью C, CO, H_2 при высоких температурах в соответствии с уравнениями реакций:



При металлотермическом способе восстановление металла из оксида осуществляют с помощью активного металла. В качестве активного металла используют алюминий, магний. Реакцией алюмотермии можно получить хром, железо, марганец. Например:



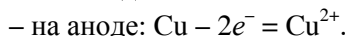
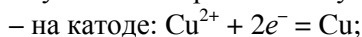
При гидрометаллургическом способе восстановление металлов из растворов их солей осуществляют с помощью активного металла:



При электрометаллургическом способе получение металлов проводят с помощью электролиза. Электролизом расплавов галидов металлов получают щелочные и щелочно-земельные металлы. Например, при электролизе расплава CaCl_2 на инертных электродах происходят следующие процессы:



Электролизом раствора CuSO_4 с растворимым медным анодом получают электролитическую медь:

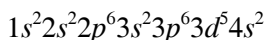


Иногда для получения металлов применяют сочетания методов (например, электрогидрометаллургия).

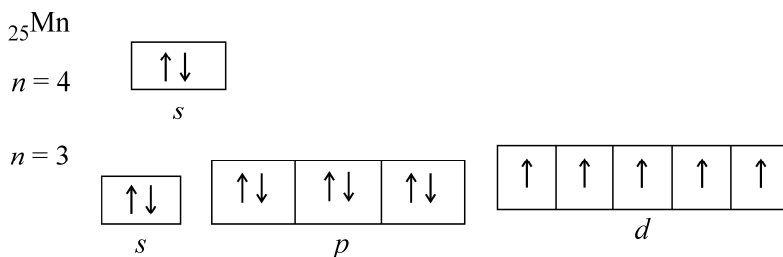
В основе всех способов получения металлов из их соединений лежат окислительно-восстановительные процессы.

Пример 30. Напишите электронную формулу марганца. Укажите возможные степени окисления марганца. Определите ковалентность. Приведите примеры типичных соединений в данных степенях окисления (оксиды, гидроксиды металла).

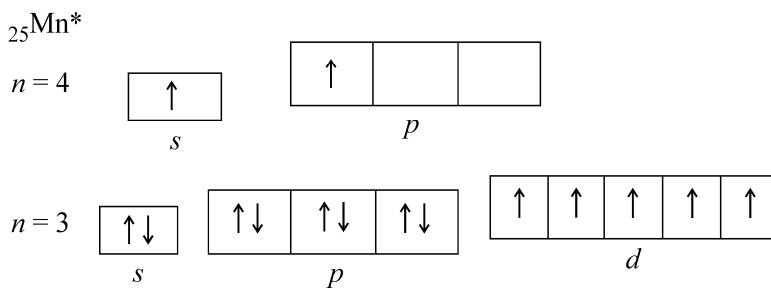
Решение. Электронная конфигурация атома марганца имеет следующий вид:



Электронно-графическую структуру атома марганца можно представить следующей схемой:



Ковалентность марганца в основном состоянии равна пяти. В возбужденном состоянии схема принимает вид:



Ковалентность в возбужденном состоянии равна семи.

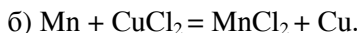
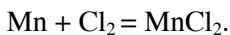
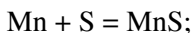
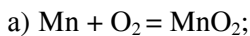
Таким образом, марганец в соответствии с электронной конфигурацией имеет степень окисления от +2 до +7, устойчивые степени окисления +2, +4, +7. Формулы оксидов и гидроксидов: MnO , MnO_2 , Mn_2O_7 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, HMnO_4 .

Пример 31. Напишите уравнения реакций, характеризующих взаимодействие марганца:

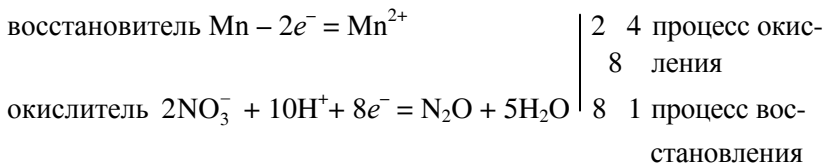
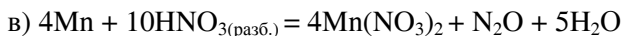
- а) с простыми веществами (кислородом, серой, галогенами);
- б) с растворами солей, оснований;
- в) с разбавленной азотной кислотой;
- г) с разбавленной соляной кислотой.

Возможность реакции в, протекающей в стандартных условиях, и реакции з, протекающей при парциальном давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм и концентрации HCl 0,01 моль/дм³, подтвердите расчетом.

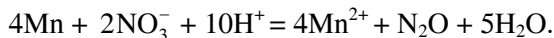
Решение.



Реакция Mn с NaOH не идет.



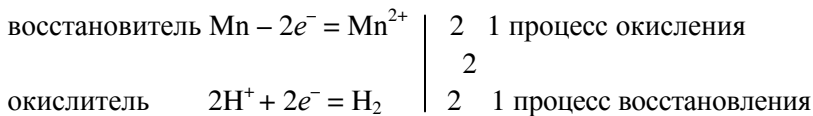
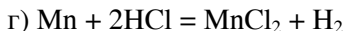
Записываем суммарное уравнение:



Вычисляем электродвижущую силу E^0 по стандартным потенциалам окислителя и восстановителя по формуле (54) (см. прил., табл. П.4 и табл. П.5):

$$E^0 = \varphi_{\text{окисл}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0 = 1,116 + 1,18 = 2,296 \text{ В.}$$

Поскольку $E^0 > 0$, реакция возможна.



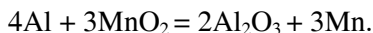
Поскольку $[\text{HCl}] = 0,01$ моль/дм³, а $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, то $\text{pH} = 2$.
 Потенциал окислителя рассчитываем по формуле (58):

$$\begin{aligned} \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2} = \\ &= -0,059 \cdot 2 - 0,0295 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-7} = 0,068 \text{ В.} \end{aligned}$$

Тогда $E^0 = 0,068 + 1,18 = 1,248$ В. Реакция возможна, так как $E^0 > 0$.

Пример 32. Составьте уравнения реакций получения марганца в чистом виде из природного соединения или руды, используя один из промышленных методов (гидрометаллургический, металлотермический, пирометаллургический, электрометаллургический, электрогидрометаллургический).

Решение. Марганец в природе встречается в виде минерала пиролюзита, представляющего собой диоксид марганца MnO_2 . Чистый марганец можно получать металлотермическим или электрогидрометаллургическим методом. При металлотермическом методе восстановление марганца из его оксида осуществляют с помощью активного металла (Mg, Al и др.):



При электрогидрометаллургическом методе руду восстанавливают до соединения марганца со степенью окисления +2, а затем растворяют в серной кислоте. Получившийся раствор подвергают электролизу. Электролизом раствора MnSO_4 с растворимым марганцевым анодом получают марганец. При этом на электродах происходят следующие процессы:

– на катоде: $\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$;

– на аноде: $\text{Mn} - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$.

Металлы, полученные методом электролиза, являются более чистыми.

Задания

281–300. Для металла, соответствующего Вашему номеру задания (табл. 13), выполните следующее:

1. Напишите электронную формулу. Укажите возможные степени окисления элемента. Определите ковалентность. Приведите примеры типичных соединений в данных степенях окисления (оксиды, гидроксиды, соли).

2. Напишите уравнения реакций, характеризующих взаимодействие металла:

а) с простыми веществами (кислородом, серой, галогенами);

б) с растворами солей, оснований;

в) с разбавленной азотной кислотой;

г) с разбавленной соляной кислотой.

Возможность реакции ν , протекающей в стандартных условиях, и реакции z , протекающей при парциальном давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм и концентрации HCl $0,01$ моль/дм³, подтвердите расчетом.

3. Составьте уравнения реакций получения заданного металла в чистом виде из природного соединения или руды, используя один из промышленных методов (гидрометаллургический, металлотермический, пирометаллургический электрометаллургический, электрогидрометаллургический).

Таблица 13

Номер задания	Металл	Номер задания	Металл
281	Алюминий	291	Олово
282	Кальций	292	Молибден
283	Кадмий	293	Хром
284	Натрий	294	Свинец
285	Титан	295	Цирконий
286	Железо	296	Бериллий
287	Никель	297	Ртуть
288	Магний	298	Ванадий
289	Медь	299	Цинк
290	Таллий	300	Серебро

16. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Атомы металлов сравнительно легко отделяют валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются восстановителями. Металлы как восстановители будут вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть как простые вещества, так и кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие соединения.

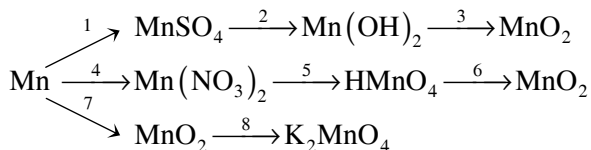
Соединения металлов могут проявлять различные кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Кислотно-основные свойства соединений металлов, содержащих группировку $Me-O-H$, определяются относительной прочностью связей $Me-O$ и $O-H$. Если связь $Me-O$ прочнее связи $O-H$, то гидроксид металла диссоциирует по кислотному типу: $Me-O-H = MeO^- + H^+$. Если прочнее связь $O-H$, то соедине-

ние диссоциирует как основание: $\text{Me}-\text{O}-\text{H} = \text{Me}^+ + \text{OH}^-$. Связь $\text{Me}-\text{O}$ тем прочнее, чем больше заряд и меньше радиус иона элемента.

Соединения, имеющие в своем составе металл в высшей степени окисления, не могут повысить степень окисления металла (отдать электроны), поэтому такие соединения проявляют только окислительные свойства. Соединения, имеющие металл в низшей степени окисления, не могут понизить степень окисления металла (принять электроны) и проявляют только восстановительные свойства. Соединения, имеющие металл в промежуточной степени окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Пример 33. Осуществите следующие превращения:



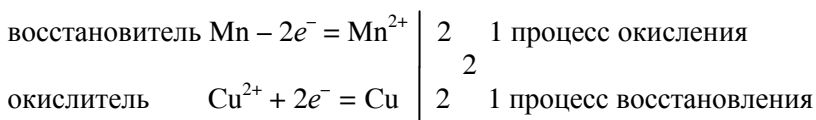
Для оксида и гидроксида марганца укажите, какие кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства они проявляют в приведенных реакциях.

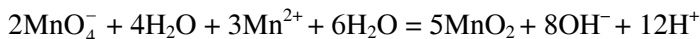
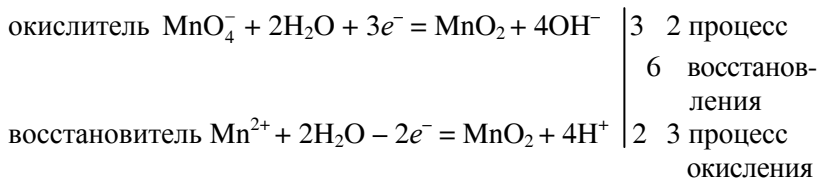
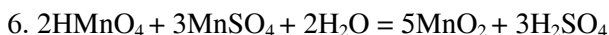
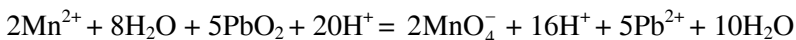
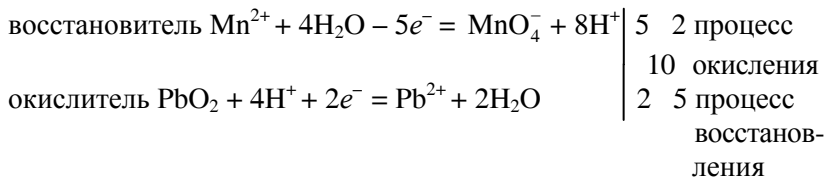
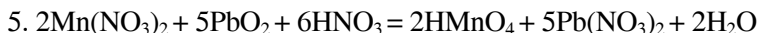
Решение.

- $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2$.
- $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.
- $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

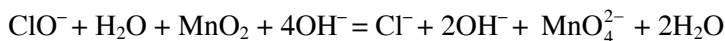
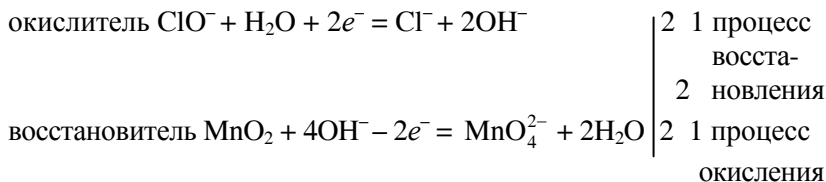
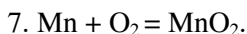
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – неустойчивое на воздухе основание, быстро окисляется, проявляет восстановительные свойства, так как Mn^{2+} – низшая степень окисления.

- $\text{Mn} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$





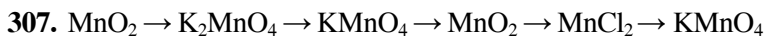
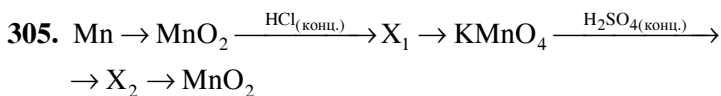
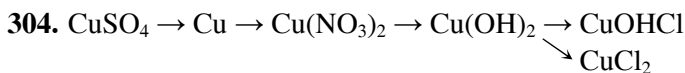
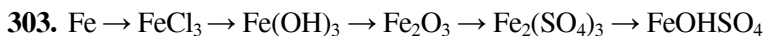
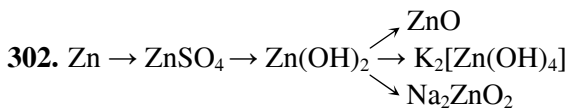
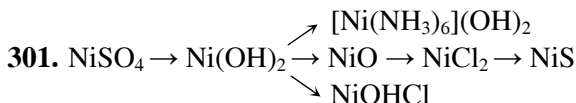
В гидроксиде HMnO_4 (марганцовая кислота) марганец имеет высшую степень окисления (Mn^{7+}), поэтому гидроксид проявляет окислительные свойства.



MnO_2 , имеющий промежуточную степень окисления (Mn^{4+}), – амфотерный оксид; однако кислотные и основные свойства выражены очень слабо. В окислительно-восстановительных реакциях MnO_2 проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства.

Задания

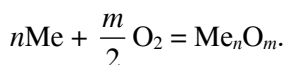
301–320. Осуществите превращения, указанные в цепочке. Для оксидов и гидроксидов данного металла укажите, какие кислотно-основные или окислительно-восстановительные свойства они проявляют в приведенных реакциях.



308. $\text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}$
 \searrow
 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
309. $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnO}$
310. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
311. $\text{Ni} \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{NiSO}_4$
312. $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
313. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{KCrO}_2 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
 \searrow
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
314. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{CrCl}_3$
 \searrow
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
315. $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}$
316. $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{NaVO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$
317. $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO} \rightarrow \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}$
318. $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{NaVO}_3 \rightarrow \text{VO}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{VSO}_4$
319. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
320. $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3$
 $\swarrow \quad \searrow$
 $\text{TiCl}_3 \quad \text{TiOSO}_4$

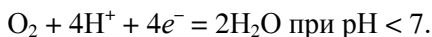
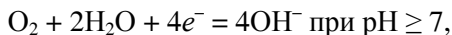
17. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металлов в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. В зависимости от характера разрушений поверхности металлов различают равномерную коррозию и неравномерную, которая может быть точечная, растрескивающая, межкристаллитная, избирательная и др. По механизму протекания коррозионного процесса различают два основных вида – химическую и электрохимическую коррозию. Химическая коррозия происходит при взаимодействии металлов с окислительными газами при высоких температурах (газовая коррозия), а также в растворах неэлектролитов (нефть, бензин). Химическую коррозию в атмосфере кислорода можно выразить уравнением реакции:

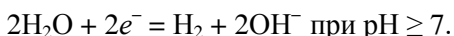
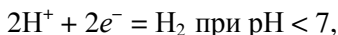


Наиболее распространена коррозия по электрохимическому механизму, при которой происходит разрушение металлов в растворах электролитов, в условиях атмосферы (атмосферная коррозия), в почве (почвенная коррозия), в морской и речной воде, в производственных растворах солей, кислот, щелочей. В основе электрохимической коррозии металлов лежит самопроизвольное возникновение гальванических пар, которые образуются за счет разности потенциалов на различных участках металлических конструкций. Основными стадиями процесса являются анодное окисление металла ($\text{Me} - ne^- = \text{Me}^{n+}$) и катодное восстановление окислителя.

Наиболее распространенными окислителями являются молекулы кислорода воздуха O_2 и ионы водорода H^+ в растворах электролитов. Коррозия с участием кислорода называется коррозией с кислородной деполяризацией. В зависимости от pH коррозионной среды возможны следующие процессы восстановления на катоде:



При коррозии с водородной деполяризацией на катоде происходят следующие процессы:



Коррозия, как самопроизвольный процесс, возможна в том случае, если энергия Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$). Учитывая, что коррозия является окислительно-восстановительным процессом, ΔG можно рассчитать по формуле (53).

К основным способам защиты металлов от коррозии относятся: легирование металлов, защитные покрытия, электрохимические методы защиты, а также ингибиторная защита. При легировании в состав металлов или сплавов вводят компоненты, вызывающие пассивирование поверхности металла. Основными легирующими компонентами являются хром, никель. Защитные покрытия – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических конструкций. Различают металлические и неметаллические покрытия. Металлические покрытия могут быть анодные и катодные. Анодные производят металлами, потенциалы которых ниже потенциала основного корродируемого металла, т.е. выбирают для анодного покрытия более активный металл. Катодные покрытия – это покрытия металлами, электродный потенциал которых выше потенциала основного металла, т.е. покрытия менее активными металлами. К неметаллическим покрытиям относятся покрытия лаками, красками, полимерными материалами, эмалями. К электрохимическим методам защиты относятся протекторная и катодная защита. При протекторной защите выбирают протектор из более активного металла и соединяют с металлической конструкцией. При этом протектор окисляется и разрушается в процессе эксплуатации. Катодная защита

отличается от протекторной тем, что для защиты конструкции необходим внешний источник постоянного тока.

Пример 34. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, находящегося в контакте с никелем под действием влажного воздуха. Для защиты от коррозии подберите анодное покрытие и напишите уравнения процессов, происходящих при нарушении покрытия в растворе соляной кислоты.

Решение. Железо – более активный металл, чем никель, поэтому оно является анодом, а никель – катодом ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$, $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}$). Происходят следующие процессы:

– анодный: $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$, окисление;

– катодный: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$, восстановление.

Для защиты от коррозии в качестве анодного покрытия нужно выбрать более активный металл, чем железо, например цинк. При нарушении данного покрытия, находящегося в растворе соляной кислоты, происходят процессы:

– анодный: $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$, окисление;

– катодный: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, восстановление.

Пример 35. Определите термодинамическую возможность коррозии кадмия с водородной и кислородной деполяризацией в водном растворе при $\text{pH} = 2$. Концентрация ионов Cd^{2+} равна $0,01$ моль/дм³. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Коррозия, как самопроизвольный процесс, протекает, если энергия Гиббса реакции (см. (53)) имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$). Для расчета энергии Гиббса ΔG необходимо вычислить электродвижущую силу E^0 по формуле (54), а также потенциалы окислителей ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ и $\varphi_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}$) и восстановителя ($\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$).

При коррозии с водородной деполяризацией потенциал окислителя $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ можно рассчитать по уравнению (58), учитывая, что $\text{pH} = 2$ и $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 2 - 0,0295 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-7} = 0,068 \text{ В.}$$

а потенциал восстановителя – по уравнению (60):

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} &= \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{\text{Cd}^{2+}} = \\ &= -0,403 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,01 = -0,462 \text{ В.} \end{aligned}$$

Отсюда $E^0 = 0,068 - (-0,459) = 0,527 \text{ В.}$

$E^0 > 0$, следовательно, $\Delta G < 0$. Коррозия возможна, происходят следующие процессы:

- анодный: $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$, окисление;
- катодный: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, восстановление.

При коррозии с кислородной деполяризацией потенциал окислителя $\varphi_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывают по уравнению:

$$\varphi_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}, \quad (64)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода, атм; pH – водородный показатель реакционной среды.

Учитывая, что $\text{pH} = 2$ и $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм, получим:

$$\varphi_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg 0,21 - 0,059 \cdot 2 = 1,10 \text{ В.}$$

Электродвижущая сила $E^0 = 1,10 - (-0,462) = 1,562 \text{ В.}$

$E^0 > 0$, следовательно, $\Delta G < 0$. Коррозия возможна, происходят следующие процессы:

- анодный: $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$, окисление;
- катодный: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$, восстановление.

Таким образом, в заданных условиях процесс коррозии вероятен как с водородной, так и с кислородной деполяризацией.

Задания

321–340. Два металла находятся в контакте друг с другом (табл. 14). Какой металл из заданной пары будет подвергаться коррозии? Определите термодинамическую возможность коррозии этого металла с указанной деполяризацией при заданном значении pH ($T = 298 \text{ K}$). Концентрация ионов металла в водном растворе $0,001 \text{ моль/дм}^3$. Парциальные давления водорода и кислорода имеют следующие значения: $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм}$. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на анодном и катодном участках.

Для защиты данного металла от коррозии подберите анодное и катодное покрытия и составьте уравнения процессов, происходящих при нарушении данного покрытия в растворе соляной кислоты.

Таблица 14

Номер задания	Металл	pH	Деполяризация	Номер задания	Металл	pH	Деполяризация
321	Zn – Ni	4	Кислородная	331	Cu – Pb	7	Водородная
322	Mg – Cu	6	Водородная	332	Cd – Zn	5	Кислородная
323	Fe – Co	3	Кислородная	333	Sn – Pb	3	Водородная
324	Cd – Fe	2	Водородная	334	Pb – Fe	3	Кислородная
325	Sn – Ag	5	Кислородная	335	Fe – Sn	2	Водородная
326	Pb – Zn	4	Водородная	336	Co – Cd	5	Кислородная
327	Cu – Ni	2	Водородная	337	Fe – Mg	1	Водородная
328	Mg – Cd	8	Кислородная	338	Ni – Pb	7	Кислородная
329	Ag – Ni	7	Водородная	339	Ag – Zn	5	Кислородная
330	Zn – Mg	8	Кислородная	340	Cd – Sn	4	Водородная

18. ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕМЕТАЛЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди неметаллических материалов важное место занимают полупроводники, которые получают на основе как простых веществ, так и преимущественно бинарных соединений. В технике широко используют простые полупроводники кремний, германий, селен. Из числа бинарных соединений полупроводниковыми свойствами обладают арсенид галлия GaAs, карбид кремния SiC, а также соединения металлов, например сульфиды, селениды, теллуриды.

Электрическая проводимость простых полупроводников в значительной степени определяется содержанием примесей, что позволяет создавать определенный тип проводимости. Проводимость *n*-типа обусловлена донорной примесью, а проводимость *p*-типа обусловлена акцепторной примесью. Тип проводимости зависит и от положения атомов примеси в кристаллической решетке полупроводника. Если атом примеси замещает атом основы в узле решетки, то возникает твердый раствор замещения; если же атом примеси располагается в междоузельных пространствах, то образуется твердый раствор внедрения. В результате электрическая проводимость полупроводника будет зависеть от химической природы атомов основы и примеси и положения атомов примеси в кристаллической решетке полупроводника. Приведем некоторые конкретные случаи возникновения проводимости *n*- и *p*-типов.

Например, в германии содержится примесь сурьмы, атомы которой располагаются в узлах решетки вместо атомов германия. Атому сурьмы для завершения ковалентных связей с атомами германия необходимо иметь четыре валентных электрона. Атом сурьмы имеет пять валентных электронов, поэтому один электрон атома сурьмы в химической связи не участвует и становится свободным. В кристалле с дефектами структуры такой электрон принято называть квазисвободным. Процесс иониза-

ции примеси в этом случае выражают кристаллохимическим уравнением



где Sb_{Ge} – атом сурьмы в позиции атома германия; e' – квазисвободный электрон. Знаки (\bullet) и $(')$ обозначают положительный и отрицательный эффективные заряды дефектов.

Примесь, при ионизации которой образуется квазисвободный электрон, называется донорной. При этом возникает проводимость n -типа, т.е. электронная. Запас энергии квазисвободных электронов повышается и соответствует донорному уровню, что способствует их переходу в зону проводимости.

В другом случае в позиции атомов германия содержится примесь атомов алюминия. Трех валентных электронов атома алюминия недостаточно для образования четырех связей, поэтому происходит захват недостающего электрона из валентной зоны атомов германия. На месте захваченного электрона остается дырка. Процесс ионизации примеси соответствует уравнению



где Al_{Ge} – атом алюминия в позиции атома германия; h^{\bullet} – дырка.

Атом алюминия приобретает отрицательный, а дырка положительный эффективный заряд дефектов.

Примесь, при ионизации которой образуется дырка, называется акцепторной. Электрическая проводимость при этом будет p -типа, т.е. дырочная. При ионизации акцепторной примеси запас энергии электронов несколько повышается и соответствует акцепторному уровню.

Основу силикатных материалов составляет диоксид кремния и соли поликремниевых кислот с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Конкретными представителями данных кислот являются, например, ортокремниевая кислота H_4SiO_4 и пирокремниевая кислота $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Силикаты образуют многочисленные минералы, используются как строительные и диэлектрические материалы.

Основной структурной единицей всех силикатов является ортосиликатный ион $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Каждый атом кремния связан ковалентными связями с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра (рис. 1). Кремнекислородные тетраэдры способны к полимеризации, что является причиной разнообразного строения силикатов. Соединение тетраэдров, как правило, осуществляется через мостиковый атом кислорода, связывающий два атома кремния: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

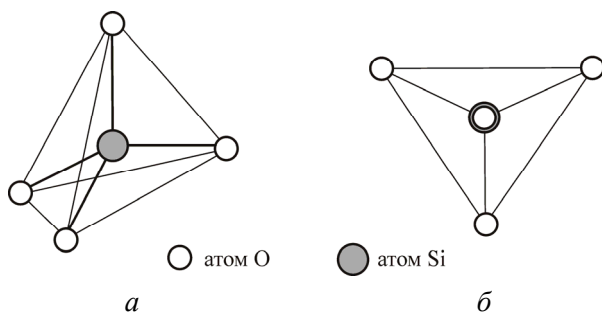


Рис. 1. Строение иона $[\text{SiO}_4]^{4-}$: *а* – тетраэдр; *б* – вид тетраэдра сверху

Кремнекислородные тетраэдры могут быть расположены в одном направлении, а могут образовать замкнутый цикл. При этом образуются силикатные анионы разного строения (рис. 2). Наиболее часто в минералах встречаются анионы циклического строения, содержащие шесть кремнекислородных тетраэдров $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Отрицательный заряд силикатных анионов компенсируется зарядом катионов металлов, входящих в состав силикатов.

Силикаты с ограниченным числом полимеризованных тетраэдров называют островными. К островным силикатам относятся минералы: циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшая полимеризация большого числа кремнекислород-

ных тетраэдров приводит к образованию цепочечных, ленточных, слоистых и каркасных структур. В качестве примера на рис. 2, *в* приведен полимер, в котором кремнекислородные тетраэдры образуют пироксеновую цепочку.

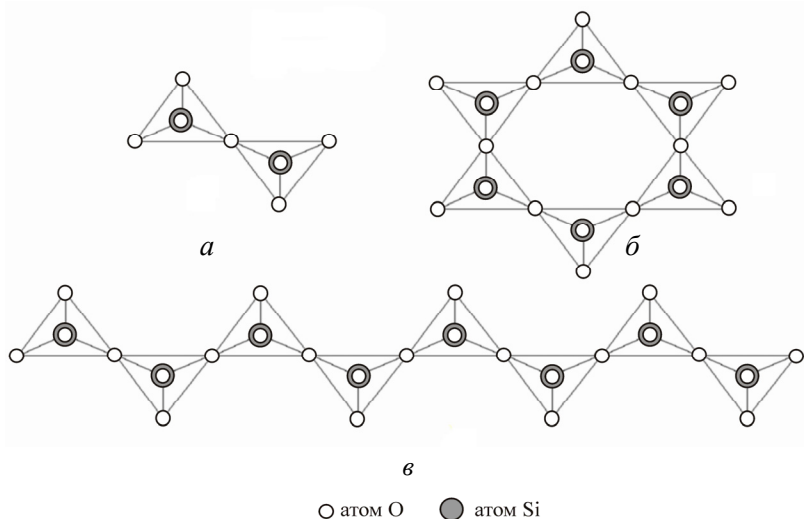


Рис. 2. Строение силикатных анионов: *a* – $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$;
б – $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$; *в* – $\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$

Такое цепочечное строение имеет минерал диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. В каркасной структуре кварца SiO_2 все атомы кислорода образуют мостиковые связи Si–O–Si.

Задания

341. Алмаз обладает высокой твердостью, а графит легко расслаивается и используется в качестве твердой смазки. Объясните данные свойства на основе кристаллического строения и типов химической связи между атомами углерода в алмазе и графите.

342. Монокристалл алмаза размерами $2 \times 2 \times 2$ мм можно считать макромолекулой C_x . Определите значение x , если плотность алмаза составляет $3,5 \text{ г/см}^3$.

343. Определите, электронной или дырочной проводимостью будет обладать кремниевый полупроводник, содержащий примеси галлия или мышьяка в позициях кремния (твердый раствор замещения). Поясните свой ответ на основе электронного строения атомов элементов.

344. Селеновый полупроводник обладает дырочным типом проводимости. Предложите легирующие примеси, способные обеспечить в селене электронную проводимость. Поясните свой ответ на основе электронного строения атомов элементов.

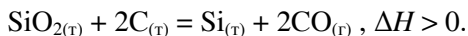
345. Германиевый полупроводник плотностью $5,3 \text{ г/см}^3$ легируют бором до содержания $1 \cdot 10^{18}$ атомов бора в 1 см^3 германия с образованием твердого раствора замещения. Определите содержание (мас. %) бора в германии. Укажите тип примесной проводимости полупроводника с учетом электронного строения атомов германия и бора.

346. Составьте уравнение реакции при травлении кремния смесью азотной и плавиковой кислот с образованием H_2SiF_6 . Реакцию уравняйте ионно-электронным методом. Какую роль выполняет кремний в данной реакции?

347. Составьте уравнение реакции при травлении карбида кремния концентрированной азотной кислотой. Реакцию уравняйте ионно-электронным методом. Определите окислитель и восстановитель в данной реакции.

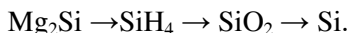
348. При растворении аморфного кремния в концентрированном растворе NaOH выделилось $5,6 \text{ дм}^3$ газа (при нормальных условиях). Составьте уравнение реакции и уравняйте ионно-электронным методом. Определите массу (г) кремния.

349. Качественно оцените вероятность получения кремния по реакции



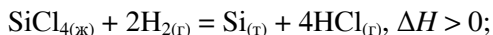
Определите знак ΔS реакции, объясните свой ответ. Как повлияет энтропийный фактор на вероятность протекания реакции при высоких температурах? Изобразите характер зависимости $\Delta G = f(T)$.

350. Осуществите следующие превращения:



Составьте уравнения реакций. Какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными? Составьте уравнения электронного баланса. Какое из приведенных соединений кремния может иметь строение, характерное для ситалла? В чем состоят особенности строения ситаллов?

351. Реакции протекают в соответствии с термохимическими уравнениями:



Какая из них является необратимой? Качественно оцените знаки ΔS и ΔG реакций. Поясните свой ответ.

352. Покажите строение мицеллы золя кремниевой кислоты. Из чего состоит ядро, адсорбированные ионы, противоионы? Что входит в состав коллоидной частицы? Что происходит при переходе золя в гель?

353. Укажите примерный химический состав силикатного стекла, полученного спеканием песка, соды и известняка. В чем состоят особенности строения стеклообразных твердых веществ? Почему концентрированные растворы щелочей нельзя хранить в стеклянной емкости? Какие свойства проявляет при этом оксид кремния? Составьте уравнения происходящих реакций.

354. Осуществите следующие превращения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$. Составьте уравнения реакций, укажите условия их протекания. Какие из приведенных соединений кремния можно использовать для получения керметов? Приведите примеры возможных композиций.

355. Магнетокерамику состава NiFe_2O_4 получают при осуществлении следующих превращений $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Составьте уравнения реакций, укажите условия их протекания. Какие свойства проявляют оксиды при ферритном обжиге?

356. Изобразите строение силикатных анионов в минералах циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ и бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, если в бенитоите силикатный каркас образует цикл. Какова координация атомов кремния в силикатных структурах и почему?

357. Изобразите циклическое строение силикатного аниона в минерале берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Какова координация атомов кремния в силикатных структурах и почему?

358. Определите содержание (мас. %) диоксида кремния в минерале каламин $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изобразите строение силикатного аниона, входящего в состав минерала.

359. Оксидное покрытие Fe_3O_4 получают путем обработки поверхности стали водяным паром. Составьте уравнение реакции. Какие электрохимические процессы будут происходить на поверхности оксидированной стали при частичном нарушении оксидной пленки, если оксидное покрытие является катодным?

360. Оксидное покрытие Al_2O_3 получают анодированием. Составьте уравнения процессов на электродах при анодировании алюминия в растворе H_2SO_4 . В качестве катода используют свинец. Для каких целей получают покрытия на основе оксида Al_2O_3 ?

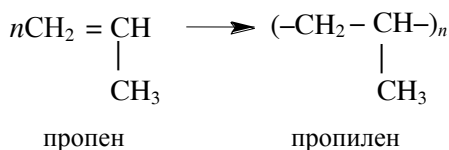
19. ПОЛИМЕРЫ

Полимеры – это высокомолекулярные органические соединения, которые имеют молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов атомных единиц массы. Молекулы полимеров состоят из большого количества повторяющихся структурных звеньев.

Олигомеры занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями.

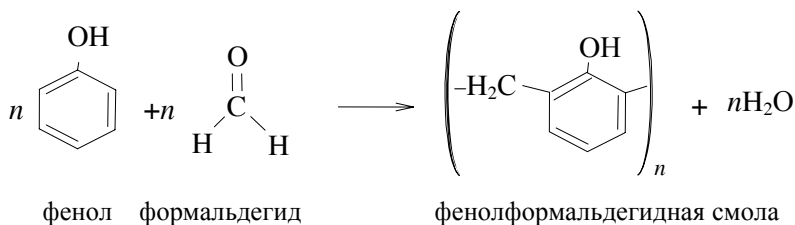
Полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. *Полимеризация* – это реакция получения полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярных веществ, которые называются мономерами. При полимеризации не образуются побочные продукты. Элементный состав молекул мономеров и макромолекул полимеров одинаков. Мономеры должны иметь кратные связи или циклические группы, которые способны раскрываться в процессе полимеризации.

В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и образование химических связей между группами и формируется макромолекула полимера:



По числу видов участвующих в реакции мономеров различают гомополимеризацию (если участвует один вид мономеров) и сополимеризацию (если их два и более).

Поликонденсация – это реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием наряду с полимером низкомолекулярных продуктов: H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др., например:



Степень полимеризации n – число мономерных звеньев в молекуле полимера или олигомера. Молекулярная масса полимера $M_{\text{пол}}$ рассчитывается как произведение средней степени полимеризации на молекулярную массу мономерного звена $M_{\text{мон}}$:

$$M_{\text{пол}} = n \cdot M_{\text{мон}}. \quad (67)$$

Свойства полимеров во многом зависят от его молекулярной массы и от структуры макромолекулы. Молекулярная масса полимеров зависит от степени полимеризации, которая у промышленных полимеров находится в диапазоне 10^2 – 10^4 . Увеличение молекулярной массы полимера способствует росту механической прочности и температуры плавления.

Задания

361. Составьте уравнение реакции полимеризации нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ для получения волокна нитрона. Выделите формулу структурного звена полимера.

362. При нагревании выше 200°C полиметилметакрилат, подобно полистиролу, деполимеризуется. Составьте реакцию деполимеризации полиметилметакрилата и полистирола.

363. Волокно анид получают поликонденсацией гексаметилендиамина с адипиновой кислотой $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Составьте уравнение этой реакции.

364. В чем различие между реакциями полимеризации и поликонденсации? Приведите примеры реакций.

365. Полимеризацией хлоропрена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ получают хлоропреновый каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Составьте уравнение полимеризации хлоропрена и формулу структурного звена полимера.

366. Сополимеризацией изопрена и изобутилена получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью и химической

стойкостью. Напишите реакцию получения бутилкаучука, определите структурное звено продукта.

367. Рассчитайте среднюю молярную массу капронового волокна при степени полимеризации 200. Выделите формулу структурного звена полимера.

368. Совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ получают бутадиен-нитрильный каучук с высокой стойкостью к растворителям (бензину, керосину и т.п.). Составьте уравнение реакции сополимеризации и приведите структурную формулу этого каучука.

369. Совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола получают бутадиен-стирольный каучук с высокой механической прочностью. Составьте уравнение реакции сополимеризации с регулярным чередованием в макромолекуле звеньев, образованных исходными веществами, и формулу структурного звена сополимера.

370. При разложении бутадиенового каучука образуется углеводород состава C_4H_6 . На основании чего можно сказать, что это диеновый углеводород?

371. Масса макромолекулы, полученной в результате полимеризации, равна сумме масс образовавших ее молекул. Распространяется ли это свойство на вещества, полученные поликонденсацией? Ответ поясните.

372. Что общего и в чем различие между молекулой мономера и структурным звеном образуемого им полимера?

373. Составьте уравнение поликонденсации аминокaproновой кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ с целью получения полиамидного волокна – капрона.

374. Полиэтилен с молекулярной массой около 500 представляет собой вязкую жидкость. Вычислите степень полимеризации такого полиэтилена. Выделите формулу структурного звена полимера.

375. Составьте уравнение полимеризации бутадиена, укажите условия проведения реакции.

376. Охарактеризуйте стереорегулярную структуру макромолекул полипропилена. Какая структура не будет стереорегулярной?

377. Волокно капрон синтезируют из аминокaproновой кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$. Определите среднюю молекулярную массу капрона при степени полимеризации 200.

378. Формальдегид может полимеризоваться по месту двойной связи в молекуле. При этом образуется полиформальдегид с чередующимися в цепи атомами углерода и кислорода. Составьте схему реакции полимеризации формальдегида, укажите формулу структурного звена и формулу образующегося полимера.

379. Вычислите степень полимеризации полипропилена со средней молекулярной массой 100 000. Напишите уравнение реакции полимеризации.

380. Волокно лавсан получают поликонденсацией терефталевой кислоты $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ и этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Составьте уравнение этой реакции.

20. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Все методы анализа веществ можно разделить на качественные и количественные.

Качественный анализ, или химическая идентификация, – это определение вида и состояния фаз, молекул, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных данных. При анализе многокомпонентных систем используются химические реакции, которые являются специфическими для отдельных компонентов данной системы.

Методы качественного анализа базируются на ионных химических реакциях, в ходе которых могут образовываться труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, может изменяться цвет раствора или индикатора.

Количественный анализ включает химические методы, физико-химические и физические методы анализа.

Химические методы направлены на определение содержания компонентов в анализируемом веществе.

К основным методам количественного химического анализа относятся:

– *гравиметрический*, сущность которого заключается в определении массы труднорастворимого соединения, содержащего определяемый компонент;

– *титриметрический*, сущность которого заключается в измерении объема раствора того или иного реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым компонентом. Различают кислотно-основное титрование, комплексонометрическое титрование, осадительное титрование, окислительно-восстановительное титрование.

К физико-химическим и физическим методам анализа можно отнести хроматографический метод, группу электрохимических методов, оптический метод.

Хроматографический метод анализа основан на избирательной адсорбции веществ сорбентом и позволяет разделять двух- и многокомпонентные смеси газов, жидкостей и растворенных веществ в динамических условиях.

Электрохимические методы анализа включают:

– потенциометрический метод, базирующийся на измерении электродных потенциалов, значение которых зависит в разбавленных растворах от концентрации ионов;

– полярографический метод, основанный на построении кривых «напряжение–ток» для ячейки, у которой два, обычно ртутных, электрода (один электрод капающий, второй неподвижный с большой площадью поверхности);

– кондуктометрический метод, основанный на зависимости электрической проводимости разбавленных растворов от концентрации электролита.

К *оптическим методам* анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа. К ним относятся:

- эмиссионные спектральные методы, основанные на изучении спектров излучения;
- эмиссионная пламенная фотометрия, основанная на измерении изменения цвета пламени и интенсивности его окрашивания;
- абсорбционно-спектральные методы, основанные на измерении изменения интенсивности потока света, проходящего через анализируемый раствор, за счет его поглощения или отражения;
- спектрофотометрические методы, использующие монохроматическое излучение, и фотоколориметрические, использующие видимую область света.

Пример 36. Вычислите массу и массовую долю серы в навеске минерала массой 1,5 г, которую перевели в раствор и осадили в виде BaSO_4 . Масса сульфата бария составила 0,12 г.

Решение. Рассчитываем молярную массу BaSO_4 : $M = 233,4$ г/моль. В 1 моль BaSO_4 содержится 1 моль S с атомной массой 32 г.

Вычисляем массу серы, содержащуюся в полученном осадке BaSO_4 :

$$m = (0,12 \cdot 32)/233,4 = 0,0165 \text{ г.}$$

Тогда массовая доля серы в минерале

$$\omega = (0,0165 \cdot 100)/1,5 = 1,1 \text{ \%}.$$

Задания

381. Для определения сульфатной серы в минерале его навеску массой 1,1850 г перевели в раствор и отделили мешающие примеси, а сульфат-ионы осадили в виде BaSO_4 . Осадок промыли, высушили и прокалили. Масса BaSO_4 составила 0,1321 г. Вычислите массу и массовую долю серы в навеске.

382. В каменном угле массовая доля серы составляет 0,5 %. Какую навеску угля надо взять для получения 0,1 г прокаленного осадка BaSO_4 ?

383. Сплав массой 0,40 г, в котором массовая доля серебра составляет 20 %, растворили в HNO_3 , ионы серебра осадили 0,30 М раствором KSCN . Какой объем осадителя затратили на эту операцию?

384. Рассчитайте массу NaCl в пробе, если на ее титрование израсходовано $19,56 \text{ см}^3$ рабочего раствора AgNO_3 , титр которого равен 0,00568 г/мл. Чему равна молярная концентрация раствора AgNO_3 ?

385. Вычислите массу Na_2CO_3 , если на титрование соли в реакции с образованием CO_2 израсходовано $22,35 \text{ см}^3$ 0,2 М раствора HCl .

386. Рассчитайте массу навески негашеной извести, содержащей CaO (массовая доля 90 %) и индифферентные примеси, на титрование раствора которой нужно затратить 20 мл раствора HCl с титром $0,0103 \text{ г / см}^3$.

387. Используя йодометрический метод, рассчитайте массу йода в анализируемом растворе, если на его титрование затрачено $19,30 \text{ см}^3$ 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

388. Принимая во внимание свойства соединений, предложите схему разделения смеси, содержащей нитраты цинка, бария и магния.

389. Принимая во внимание свойства соединений, предложите схему разделения смеси, содержащей нитраты серебра, меди (II) и бария.

390. На основании способности ионов металлов к образованию труднорастворимых соединений предложите схему их идентификации в растворе, содержащем соли бария, меди (II), натрия.

391. Опишите сущность гравиметрического метода анализа. Укажите области применения этого метода.

392. Опишите кулонометрический метод анализа: сущность метода, области применения.

393. Опишите фотоколориметрический метод анализа растворов. Укажите назначение метода, области применения, диапазон измеряемых концентраций.

394. Перечислите спектрометрические методы анализа. Опишите принцип измерения концентраций, интервал измеряемых концентраций, агрегатные состояния анализируемых проб.

395. Опишите атомно-абсорбционный метод анализа: сущность метода, возможности метода, диапазон измеряемых концентраций.

396. В осадке находится смесь солей PbS и $PbSO_4$. Предложите способ количественного определения состава смеси.

397. В водном растворе одновременно находятся катионы: Mn^{2+} и Zn^{2+} . Предложите методы их количественного разделения и методы их качественного анализа.

398. В водном растворе одновременно находятся катионы: Mn^{2+} и Cu^{2+} . Предложите методы их количественного разделения и методы их качественного анализа.

399. В водном растворе одновременно находятся катионы: Mn^{2+} и Ba^{2+} . Предложите методы их количественного разделения и методы их качественного анализа.

400. Какие принципы лежат в основе полярографического метода анализа?

ИТОГОВЫЕ ТЕСТЫ

Тест № 1

1. Число неспаренных электронов в атоме хрома равно

- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5 5) 6

2. Для реакции $\text{BaCO}_{3(\text{т})} \rightarrow \text{BaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ имеются следующие термодинамические показатели:

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
$\text{BaCO}_{3(\text{т})}$	– 1202,0	112,1
$\text{BaO}_{(\text{т})}$	– 556,6	70,3
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	– 393,51	213,6

Температура (К) химического разложения $\text{BaCO}_{3(\text{т})}$ составляет

- 1) 1023 2) 1193 3) 1,5 4) 733 5) 1466

3. Химическая связь в соединении LiCl

- 1) ковалентная неполярная
2) ковалентная полярная
3) донорно-акцепторная
4) металлическая
5) ионная

4. При увеличении температуры от 20 до 60 °С скорость реакции, имеющей температурный коэффициент $\gamma = 3$,

- 1) увеличится в 9 раз
2) увеличится в 81 раз
3) уменьшится в 9 раз
4) уменьшится в 81 раз
5) увеличится в 27 раз

5. Эмульсиями называются дисперсные системы, в которых

- 1) твердые частицы распределены в жидкости
- 2) газообразные частицы распределены в жидкости
- 3) газообразные частицы распределены в газе
- 4) твердые частицы распределены в газе
- 5) жидкость распределена в другой жидкости

6. pH водного раствора гидроксида цезия с концентрацией $1,50 \text{ г/дм}^3$ равен

- 1) 10
- 2) 11
- 3) 5
- 4) 3
- 5) 12

7. Окисление молекул воды на аноде будет происходить при электролизе водного раствора соли

- 1) Na_2S
- 2) BaCl_2
- 3) K_2SO_4
- 4) NaBr
- 5) NH_4Cl

8. В уравнении реакции $\text{As} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$ коэффициент перед формулой окислителя равен

- 1) 2
- 2) 3
- 3) 4
- 4) 5
- 5) 8

9. Количественный анализ дает представление о следующих характеристиках:

- 1) присутствию иона
- 2) степени диссоциации
- 3) химической активности
- 4) содержанию иона
- 5) плотности газа

10. Массовая доля углерода в карбиде железа составляет 6,67 %. Формула соединения

- 1) FeC
- 2) FeCO_3
- 3) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$
- 4) Fe_4C_3
- 5) Fe_3C

Тест № 2

1. У элементов подгруппы бериллия с увеличением атомного номера уменьшается

- 1) электроотрицательность
- 2) заряд ядра атома
- 3) атомный радиус
- 4) число электронов в атомах
- 5) число протонов в атомах

2. В результате реакции между железом массой 22,4 г и хлором объемом 15,68 дм³ при нормальных условиях получили хлорид железа (III), который растворили в воде массой 300 г. Массовая доля FeCl₃ в полученном растворе составляет (%)

- 1) 25,5
- 2) 17,8
- 3) 45,8
- 4) 75,2
- 5) 11,5

3. При увеличении давления смещение химического равновесия не будет происходить в реакции:

- 1) $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$
- 2) $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$
- 3) $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{NH}_{3(г)}$
- 4) $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$
- 5) $2\text{C}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$

4. ЭДС гальванического элемента, в котором один цинковый электрод погружен в раствор сульфата с концентрацией ионов $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³, а другой цинковый электрод – в раствор сульфата с концентрацией ионов $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$ моль/дм³, составляет (В)

- 1) 0,10
- 2) 0,01
- 3) 0,059
- 4) 0,0295
- 5) 0,02

5. Постоянную жесткость воды можно устранить

- 1) отстаиванием раствора
- 2) фильтрованием раствора
- 3) добавлением ортофосфата натрия

- 4) кипячением
- 5) добавлением соляной кислоты

6. При взаимодействии 5,6 г железа с разбавленной серной кислотой при нормальных условиях выделяется газ объемом (дм³)

- 1) 0,56
- 2) 2,24
- 3) 1,12
- 4) 3,36
- 5) 0,224

7. Продуктами гидролиза ортофосфата натрия по I ступени являются

- 1) NaOH и H₃PO₄
- 2) NaOH и NaH₂PO₄
- 3) NaH₂PO₄ и Na₂HPO₄
- 4) NaOH и Na₂HPO₄
- 5) H₃PO₄ и Na₂HPO₄

8. В цепочке превращений $\text{Ca} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{B} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{B}$ конечным продуктом является

- 1) карбид кальция
- 2) гидроксид кальция
- 3) карбонат кальция
- 4) гидрид кальция
- 5) кальций

9. При атмосферной коррозии меди на аноде протекает процесс

- 1) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$
- 2) $\text{Cu} - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$
- 3) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$
- 4) $\text{H}_2 - 2e^- = 2\text{H}^+$
- 5) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$

10. Молярная масса полиэтилена (г/моль), состоящего из 3000 мономерных звеньев, равна

- 1) 3000
- 2) 84 000
- 3) 41 000
- 4) 3000
- 5) 100 000.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник. – М.: Высшая школа, 2011. – 559 с.
2. Вольхин В.В. Общая химия: учеб. пособие: в 3 кн. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2008. – Кн. 1: Основной курс. – 263 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник. – СПб.: Лань, 2014. – 752 с.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: Либроком, 2015. – 592 с.
5. Глинка Н.В. Химия: учебник. – М.: КноРус, 2014. – 752 с.

Дополнительный

6. Вольхин В.В. Общая химия: учеб. пособие: в 3 кн. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2008. – Кн. 2: Специальный курс. – 440 с.
7. Вольхин В.В. Общая химия: учеб. пособие: в 3 кн. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2008. – Кн. 3: Избранные главы. – 380 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие. – М.: КноРус, 2012. – 240 с.
9. Батаева Е.В., Буданова А.А. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012. – 156 с.
10. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие / Б.И. Адамсон [и др.]; под ред. Н.В. Коровина. – 4-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2008. – 255 с.
11. Шиманович И.Л. Химия: метод. указания. – СПб.: Изд-во СПбГАСЭ, 2004. – 87 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Таблица растворимости соединений

Ионы	Вг^-	$\text{СН}_3\text{СОО}^-$	СN^-	СО_3^{2-}	Сl^-	СгО_4^{2-}	F^-	Γ	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	SiO_3^{2-} или SiO_4^{4-}
Ag^+	н	м	н	н	н	н	р	н	р	-	н	н	м	-
Al^{3+}	р	+	-	-	р	-	м	р	р	н	н	+	р	н
Ba^{2+}	р	р	р	н	р	н	м	р	р	р	н	р	н	н
Be^{2+}	р	+	-	+	р	-	р	р	р	н	н	+	р	н
Bi^{3+}	+	+	-	-	+	н	н	н	+	н	н	н	+	н
Ca^{2+}	р	р	р	н	р	м	н	р	р	м	н	р	м	н
Cd^{2+}	р	р	м	+	р	-	р	р	р	н	н	н	р	н
Co^{2+}	р	р	н	-	р	-	р	р	р	н	н	н	р	н
Cr^{3+}	р	+	н	-	р	-	м	н	р	н	н	+	р	-
Cs^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu^{2+}	р	р	н	-	р	н	р	-	р	н	н	н	р	-
Fe^{2+}	р	р	н	н	р	-	м	р	р	н	н	н	р	н
Fe^{3+}	р	-	н	-	р	-	н	-	р	н	н	+	р	н
Ga^{3+}	+	-	-	-	р	-	н	+	р	н	н	+	р	-
H^+	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	р	м	р	н
Hg^{2+}	м	р	р	-	р	н	+	н	р	-	н	н	+	-

Ионы	Br^-	CH_3COO^-	CN^-	CO_3^{2-}	Cl^-	CrO_4^{2-}	F^-	Γ	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	SiO_3^{2-} или SiO_4^{4-}
Hg_2^{2+}	н	м	-	н	н	-	м	н	+	-	н	-	н	-
In^{3+}	р	-	н	-	р	-	м	р	р	н	н	н	р	-
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li^+	р	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р	р
Mg^{2+}	р	р	р	м	р	р	м	р	р	н	н	н	р	н
Mn^{2+}	р	р	н	+	р	н	р	р	р	н	н	н	р	н
NH_4^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	+	р	-
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni^{2+}	р	р	н	+	р	-	р	р	р	н	н	н	р	-
Pb^{2+}	м	р	н	+	м	н	м	м	р	н	н	н	н	н
Pt^{2+}	н	-	н	-	н	-	-	н	-	н	-	н	-	-
Rb^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sc^{3+}	р	р	-	+	р	-	н	р	р	н	н	н	р	н
Sn^{2+}	+	+	-	-	+	-	р	м	+	н	н	н	+	-
Sr^{2+}	р	р	р	н	р	м	н	р	р	м	н	р	н	н
Tl^+	м	р	р	р	м	н	р	н	р	р	н	н	м	-
Zn^{2+}	р	р	н	+	р	н	м	р	р	н	н	н	р	н

Обозначения: р – растворимый, м – малорастворимый, н – нерастворимый, (+) – подвергается гидролизу, (-) – не существует.

**Энтальпии образования некоторых веществ
и стандартные энтропии**

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Al_2O_3 (корунд)	-1675,0	50,9
$Al_2(SO_4)_3$ (т)	-3434,0	239,2
$BaCO_3$ (т)	-1202,0	112,1
BaO (т)	-556,6	70,3
Br_2 (г)	30,9	245,4
C (графит) (т)	0	5,74
CH_4	-74,8	186,2
CO_2 (г)	-393,5	213,6
CS_2 (г)	115,3	237,8
$CaCO_3$ (т)	-1206,0	92,9
CaO (т)	-635,1	39,7
Cl_2 (г)	0	223,0
CuO (т)	-165,3	42,64
CuS (т)	-48,5	66,5
$Fe-\alpha$ (т)	0	27,2
FeO (т)	-263,7	58,8
Fe_2O_3 (т)	-821,3	89,96
Fe_3O_4 (т)	-1117,7	151,5
FeS_2 (т)	-177,4	53,1
H_2 (г)	0	130,6
HBr (г)	-36,0	198,4
HCl (г)	-92,3	186,7
H_2O (г)	-241,8	188,7
H_2S (г)	-20,2	205,6
KCl (т)	-435,8	82,7
$KClO_3$ (т)	-391,2	143,0

Окончание табл. П.2

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$\text{MgCO}_{3(\text{т})}$	-1096,2	65,7
$\text{MgO}_{(\text{т})}$	-601,2	26,94
$\text{NO}_{(\text{г})}$	90,4	210,6
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,9	240,45
$\text{NaHCO}_{3(\text{т})}$	-947,4	102,1
$\text{Na}_2\text{CO}_{3-\alpha(\text{т})}$	-1129,0	136,0
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	191,5
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-46,2	192,5
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$	-451,7	217,9
$\text{PbO}_{(\text{т})}$	-217,9	67,4
$\text{PbSO}_{4(\text{т})}$	-918,1	147,3
$\text{S}_{(\text{ромб.})\text{(т)}}$	0	31,9
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,9	248,1
$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,2	256,2

Таблица П.3

Константы диссоциации слабых электролитов при 25 °С

Кислоты	K_d^I	K_d^{II}	K_d^{III}	Основа- ния	K_d^I	K_d^{II}	K_d^{III}
CH ₃ COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$			Cu(OH) ₂	$6,61 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	
H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$		Pb(OH) ₂	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	
HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$			Bi(OH) ₃	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$
H ₂ C ₂ O ₄	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$		Al(OH) ₃	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
H ₂ SO ₃	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$		Mn(OH) ₂		$5,0 \cdot 10^{-4}$	
H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$		NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$			Zn(OH) ₂	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	
H ₃ PO ₄	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	Mg(OH) ₂		$2,5 \cdot 10^{-3}$	
H ₃ AsO ₄	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	Co(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	
H ₂ Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$		Hg(OH) ₂		$5,0 \cdot 10^{-11}$	
H ₂ SeO ₃	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$		Be(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	
HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$			Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
HF	$7,4 \cdot 10^{-4}$			Cr(OH) ₃		$3,6 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$
H ₂ TeO ₃	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$		Ni(OH) ₂		$8,3 \cdot 10^{-4}$	
HClO	$2,8 \cdot 10^{-8}$			Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
H ₃ BO ₃	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$			Cd(OH) ₂	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	

**Стандартные электродные потенциалы φ^0 металлов
(ряд напряжений)**

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Tl ⁺ /Tl	-0,336
K ⁺ /K	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
Ba ²⁺ /Ba	-2,906	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Mo ³⁺ /Mo	-0,20
Na ⁺ /Na	-2,714	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Be ²⁺ /Be	-1,847	Fe ³⁺ /Fe	-0,036
Al ³⁺ /Al	-1,662	Sn ⁴⁺ /Sn	-0,007
Ti ²⁺ /Ti	-1,628	2H ⁺ /H ₂	0,000
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,539	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ³⁺ /Ti	-1,210	Sb ³⁺ /Sb	+0,240
V ²⁺ /V	-1,186	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Cu ⁺ /Cu	+0,521
V ³⁺ /V	-0,876	Tl ³⁺ /Tl	+0,723
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,784
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Au ³⁺ /Au	+1,498

Таблица П.5

Стандартные электродные окислительно-восстановительные потенциалы φ^0 в водных растворах при 25 °С

Элемент	Электродный процесс	φ^0 , В
As	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,65
Bi	$\text{NaBiO}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
Br	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,09
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,39
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,56
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	+0,95
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,17
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,47
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
I	$\text{I}_{2(\text{водн.})} + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,62
	$2\text{HIO}_3 + 10\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,17
	$2\text{IO}^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,01
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,51
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,84
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01

Окончание табл. П.5

Элемент	Электродный процесс	φ^0 , В
	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$2\text{HNO}_3 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,12
	$2\text{HNO}_3 + 10\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,69
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{P}_{(\text{бел.})} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
S	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,30
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,66
Se	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,88
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,37
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,46
W	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05

Таблица П.6

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H						H 1,00794 водород	He 4,0026 гелий
2	Li 6,941 литий	3 Be 9,01218 бериллий	4 B 10,81 бор	5 C 12,011 углерод	6 N 14,0067 азот	7 O 15,9994 кислород	8 F 18,9984 фтор	9 Ne 20,179 неон
3	Na 22,98977 натрий	11 Mg 24,305 магний	12 Al 26,98154 алюминий	13 Si 28,0855 кремний	14 P 30,97376 фосфор	15 S 32,06 сера	16 Cl 35,453 хлор	17 Ar 39,948 аргон
4	K 39,0983 калий	19 Ca 40,08 кальций	20 Sc 44,9559 скандий	21 Ti 47,9 титан	22 V 50,9415 ванадий	23 Cr 51,996 хром	24 Mn 54,938 марганец	25 Fe 55,847 железо
5	Rb 85,467 рубидий	37 Sr 87,62 стронций	38 Y 88,9059 иттрий	39 Zr 91,22 цирконий	40 Nb 92,9064 ниобий	41 Mo 95,94 молибден	42 Tc 98,9062 технеций	43 Ru 101,07 рутений
6	Cs 132,9054 цезий	55 Ba 137,33 барий	56 La* 138,9055 лантан	57 Ce 140,9076 церий	58 Pr 140,9076 приманий	59 Nd 144,24 ниодим	60 Pm [145] прометий	61 Sm 150,36 самарий
7	Fr 223,02 франций	87 Ra 226,0254 радий	88 Ac** 227,028 актиний	89 Th 232,0381 торий	90 Pa 231,036 протактиний	91 U 238,029 уран	92 Np 237,0482 нептуний	93 Pu 244,064 плутоний
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								
28								
29								
30								
31								
32								
33								
34								
35								
36								
37								
38								
39								
40								
41								
42								
43								
44								
45								
46								
47								
48								
49								
50								
51								
52								
53								
54								
55								
56								
57								
58								
59								
60								
61								
62								
63								
64								
65								
66								
67								
68								
69								
70								
71								
72								
73								
74								
75								
76								
77								
78								
79								
80								
81								
82								
83								
84								
85								
86								
87								
88								
89								
90								
91								
92								
93								
94								
95								
96								
97								
98								
99								
100								
101								
102								
103								
104								
105								
106								
107								
108								
109								
110								
111								
112								
113								
114								
115								
116								
117								
118								
119								
120								
121								
122								
123								
124								
125								
126								
127								
128								
129								
130								
131								
132								
133								
134								
135								
136								
137								
138								
139								
140								
141								
142								
143								
144								
145								
146								
147								
148								
149								
150								
151								
152								
153								
154								
155								
156								
157								
158								
159								
160								
161								
162								
163								
164								
165								
166								
167								
168								
169								
170								
171								
172								
173								
174								
175								
176								
177								
178								
179								
180								
181								
182								
183								
184								
185								
186								
187								
188								
189								
190								
191								
192								
193								
194								
195								
196								
197								
198								
199								
200								
201								
202								
203								
204								
2								

Учебное издание

Томчук Татьяна Кузьминична,
Пан Лариса Сергеевна,
Черанева Людмила Григорьевна и др.

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор *Е.В. Копытина*

Подписано в печать 6.09.16. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 9.0. Тираж 100 экз. Заказ № 138/2016.

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета.
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.