

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Башкирский государственный аграрный университет»

Кафедра технологии мясных, молочных продуктов и химии

Б1.О.14 Химия

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к самостоятельной работе обучающихся

Направление подготовки


35.03.06 АГРОИНЖЕНЕРИЯ

13.03.01 ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА И ТЕПЛОТЕХНИКА

13.03.02 ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Квалификация (степень) выпускника
бакалавр

Уфа 2023

	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет»	Приложение по основной деятельности
		Регламент разработки и размещения учебно-методических документов в электронной библиотеке университета

Рекомендовано к изданию методической комиссией
факультета пищевых технологий

(протокол №8 от 23 марта 2023 г.)

Составитель: к.х.н, доцент

Ишбердина Р.Р.

Ответственный за выпуск:

Заведующий кафедрой ТММП и химии
д. б. наук, профессор

Миронова И.В.

г. Уфа, ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ, кафедра технологии мясных, молочных продуктов и химии

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1 Задания и методические указания по выполнению контрольной работы.....	7
2 Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	9
3 Энергетика химических процессов (термохимические расчеты).....	14
4 Химическое сродство.....	22
5 Химическая кинетика и химическое равновесие.....	31
6 Способы выражения концентрации растворов.....	37
7 Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена.....	41
8 Окислительно-восстановительные реакции.....	45
9 Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	49
10 Электролиз.....	55
11 Коррозия металлов.....	59
12 Органические соединения, полимеры.....	63
Библиография.....	69

Введение

В настоящее время актуальными становятся требования к личным качествам современного обучающегося – умению самостоятельно пополнять и обновлять знания, вести самостоятельный поиск необходимого материала, быть творческой личностью. Появляется новая цель образовательного процесса – воспитание личности, способной решать типичные проблемы и задачи исходя из приобретенного учебного опыта и адекватной оценки конкретной ситуации. Решение этих задач невозможно без повышения роли самостоятельной работы обучающихся над учебным материалом, усиления ответственности преподавателя за развитие навыков самостоятельной работы, за стимулирование профессионального роста обучающихся, воспитание их творческой активности и инициативы. Самостоятельная работа – это важнейшая часть любого образовательного процесса.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящие методические указания составлены в соответствии с программой курса «Химия». Весь материал в соответствии с программой разбит на отдельные темы, общетеоретические, включают обзор важнейших элементов, где на основе кратких сведений по химии отдельных элементов изучаются необходимые данные о веществах и процессах, важных для сельскохозяйственного производства, причем основное внимание обращается на химическую сторону явлений. Это требует твердых знаний общетеоретической части химии.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В методические указания к заданиям включены некоторые вопросы, относящиеся к восстановительной части курса. Цель этих вопросов – восстановить утраченные навыки, например, составление химических формул по валентности, определение валентности по формуле, рассмотрение весовых соотношений, составление ионных уравнений и др. Обучающимся, испытывающим трудности при решении этих вопросов целесообразно для упражнений и приобретения необходимых навыков решить некоторые задачи из смежных вариантов.

Задания расположены непосредственно после вопросов для самопроверки по данной теме или методических советов и имеют сквозную нумерацию.

При выполнении индивидуальных заданий обязательно следует переписать условие каждой задачи и привести краткое решение или теоретическое обоснование полученного результата.

Ответы нужно давать без лишних подробностей, четко, ясно и по существу. Описываемые свойства соединений должны быть проиллюстрированы примерами соответствующих реакций. Для окислительно – восстановительных реакций нужно приводить уравнения электронного баланса. Ход расчетов и все приведенные вами формулы следует пояснять и указывать размерность величин.

Отчёты по выполнению индивидуальных заданий должны быть аккуратно оформлены и выставлены в форуме edu.bsau.ru. В конце отчёта укажите используемую литературу, поставьте свою подпись и дату выполнения задания.

Таблица 1 Варианты контрольного задания

Последние две цифры шифра	Номера задач для контрольной работы
1	2
00	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230
01	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181, 201, 221
02	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182, 202, 222
03	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183, 203, 223
04	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184, 204, 224
05	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185, 205, 225
06	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186, 206, 226
07	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187, 207, 227
08	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188, 208, 228
09	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189, 209, 229
10	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240
11	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191, 211, 231
12	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192, 212, 232
13	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193, 213, 233
14	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194, 214, 234
15	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195, 215, 235
16	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196, 216, 236
17	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197, 217, 237
18	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198, 218, 238
19	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199, 219, 239
20	19, 32, 57, 76, 93, 114, 137, 151, 173, 198, 217, 237
21	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 171, 192, 213, 233
22	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 172, 193, 214, 234
23	3, 21, 46, 67, 88, 109, 131, 152, 174, 195, 215, 235
24	4, 25, 45, 66, 87, 110, 129, 147, 173, 196, 212, 232
25	5, 26, 47, 68, 89, 111, 130, 150, 175, 194, 211, 231
26	6, 27, 41, 61, 82, 101, 132, 151, 176, 191, 201, 221
27	7, 24, 42, 62, 81, 102, 133, 152, 177, 197, 202, 222
28	8, 29, 49, 63, 83, 103, 121, 142, 163, 184, 203, 223
29	9, 28, 50, 71, 92, 104, 122, 141, 178, 198, 204, 224
30	18, 33, 54, 78, 97, 118, 136, 157, 174, 193, 216, 236
31	10, 21, 42, 63, 84, 105, 126, 147, 168, 189, 220, 240
32	11, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190, 219, 239
33	12, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191, 218, 238
34	13, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192, 217, 237
35	12, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193, 216, 236
36	13, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194, 215, 235
37	14, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195, 214, 234
38	15, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196, 213, 233
39	16, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197, 212, 232
40	17, 37, 54, 76, 92, 113, 134, 159, 178, 192, 215, 235
41	17, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198, 211, 231
42	18, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199, 210, 230
43	19, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200, 209, 229

44	20, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 158, 180, 190, 208, 228
Продолжение таблицы 1	
1	2
46	2, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 160, 178, 192, 206, 226
47	3, 36, 57, 78, 99, 118, 138, 159, 180, 193, 205, 225
48	4, 37, 58, 79, 100, 117, 139, 160, 179, 194, 204, 224
49	5, 38, 58, 79, 99, 116, 140, 159, 180, 195, 203, 223
50	16, 34, 55, 74, 94, 115, 138, 152, 172, 191, 212, 232
51	6, 39, 59, 80, 100, 120, 121, 141, 161, 181, 202, 222
52	7, 40, 60, 79, 81, 101, 122, 143, 164, 185, 201, 221
53	8, 21, 41, 61, 82, 103, 123, 142, 162, 182, 220, 240
54	9, 22, 42, 62, 83, 104, 124, 144, 163, 183, 218, 238
55	10, 23, 43, 63, 84, 105, 125, 145, 165, 184, 219, 239
56	11, 24, 44, 64, 85, 106, 125, 145, 164, 184, 217, 237
57	12, 25, 45, 65, 86, 107, 126, 146, 165, 185, 216, 236
58	13, 26, 46, 66, 87, 108, 127, 147, 166, 186, 215, 235
59	14, 27, 47, 67, 88, 109, 128, 148, 167, 187, 214, 234
60	15, 36, 56, 77, 95, 112, 133, 158, 176, 194, 211, 231
61	15, 28, 48, 68, 89, 110, 129, 149, 168, 188, 213, 233
62	16, 29, 49, 69, 90, 111, 130, 150, 169, 189, 212, 232
63	17, 30, 50, 70, 91, 112, 131, 151, 170, 190, 211, 231
64	18, 31, 51, 71, 92, 113, 132, 152, 171, 191, 210, 230
65	19, 32, 52, 72, 93, 114, 133, 153, 172, 192, 209, 229
66	20, 33, 53, 73, 94, 115, 134, 154, 173, 193, 208, 228
67	1, 39, 54, 74, 95, 116, 135, 155, 174, 194, 207, 227
68	2, 38, 55, 75, 96, 117, 136, 156, 175, 195, 206, 226
69	3, 37, 56, 76, 97, 118, 137, 157, 176, 196, 205, 225
70	14, 35, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 175, 191, 213, 233
71	4, 36, 57, 77, 98, 119, 138, 158, 177, 197, 204, 224
72	5, 35, 58, 78, 99, 120, 139, 159, 178, 198, 203, 223
73	6, 34, 59, 79, 100, 118, 140, 160, 179, 199, 202, 222
74	7, 33, 60, 80, 99, 120, 139, 151, 180, 200, 201, 221
75	8, 32, 59, 79, 98, 119, 138, 152, 171, 192, 220, 240
76	9, 31, 58, 78, 97, 118, 137, 153, 172, 191, 210, 230
77	10, 30, 57, 77, 96, 117, 136, 154, 173, 192, 219, 239
78	11, 29, 56, 76, 95, 116, 135, 155, 174, 193, 218, 238
79	12, 28, 55, 75, 94, 115, 134, 156, 175, 194, 217, 237
80	13, 39, 58, 79, 91, 111, 131, 154, 171, 197, 214, 234
81	13, 27, 54, 74, 93, 114, 133, 157, 176, 195, 201, 221
82	14, 26, 53, 79, 93, 113, 132, 158, 177, 196, 206, 226
83	15, 25, 52, 72, 92, 112, 131, 159, 178, 197, 203, 223
84	16, 24, 51, 71, 91, 111, 130, 160, 179, 198, 207, 227
85	17, 23, 50, 70, 90, 110, 129, 151, 180, 199, 209, 229
86	18, 22, 49, 69, 89, 109, 128, 152, 171, 200, 202, 222
87	19, 21, 48, 68, 87, 108, 127, 153, 172, 191, 204, 224
88	20, 22, 47, 67, 87, 107, 126, 154, 173, 192, 205, 225
89	1, 23, 46, 66, 86, 106, 125, 155, 174, 193, 208, 228
90	12, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198, 218, 238
91	2, 24, 45, 65, 85, 105, 124, 156, 175, 194, 210, 230
92	3, 25, 44, 64, 84, 104, 123, 157, 176, 195, 211, 231
93	4, 26, 43, 63, 83, 103, 122, 158, 177, 196, 212, 232

	Окончание таблицы 1
1	2
94	5, 27, 42, 62, 82, 102, 121, 159, 179, 197, 213, 233
95	6, 28, 41, 61, 81, 101, 130, 160, 180, 198, 214, 234
96	7, 29, 59, 70, 100, 119, 131, 150, 170, 199, 215, 235
97	8, 30, 58, 79, 99, 118, 138, 158, 178, 191, 216, 236
98	9, 31, 57, 78, 98, 117, 132, 159, 179, 192, 217, 237
99	10, 32, 56, 77, 97, 116, 133, 152, 180, 193, 218, 238

1 ЗАДАНИЯ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

1.1 Строение атома

Каждая цифра в таблице Д.И. Менделеева имеет определенный физический смысл. Поэтому характеристики и схему строения атома любого элемента можно определить по положению его в таблице.

Пример 1. Составьте схему строения атома элемента №15.

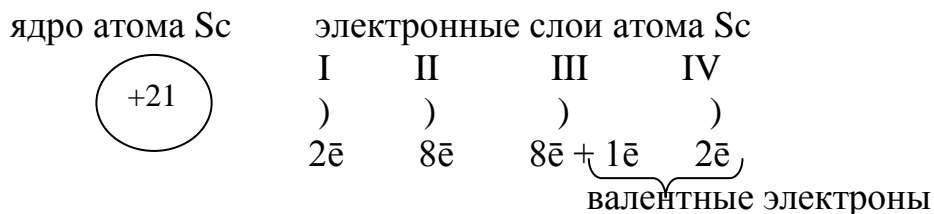
Решение. Элемент №15 – фосфор, химический знак Р. Для элементов малых периодов главных подгрупп удобно пользоваться следующей схемой:

Таблица 2 Схема строения атома фосфора

Положение элемента в таблице		Характеристики строения атома		
Порядковый номер	15	Число протонов в ядре	15	
		Заряд ядра	+15	
		Общее число электронов	15	
Номер периода	3	Число электронных слоев	3	
Номер группы	5	Число электронов на внешнем слое	5	
Подгруппа	главная	Высшая степень окисления	+5	
		Низшая степень окисления	-3	
Схема строения: ядро атома Р		Электронные оболочки атома Р		
<div><div>+ 15</div><div><div>+15</div></div></div>		I	II	III
)))
		2ē	8ē	5ē
		валентные электроны		

Пример 2. Скандий (Sc) расположен в 4 периоде третьей группы в побочной подгруппе. Его три валентных электрона распределены так: $2\bar{e}$ – на 4-м слое, а $1\bar{e}$ помещен вместе с восемью имеющимися на третьем слое.

Схема строения:



1.2 Контрольные вопросы

1-20. Составьте электронные формулы и представьте графически размещение электронов по квантовым ячейкам для указанных в таблице 3 элементов, соответствующих вашему заданию. Проанализируйте возможности разъединения спаренных электронов при возбуждении атомов с образованием валентных электронов в соответствии с теорией спин-валентности.

Таблица 3 Задания к номерам 1-20

№ задания	Элементы	№ задания	Элементы
1	углерод, скандий	11	марганец, бор
2	азот, титан	12	фтор, медь
3	кислород, ванадий	13	цинк, натрий
4	фтор, хром	14	селен, кадмий
5	алюминий, мышьяк	15	олово, бериллий
6	кремний, бром	16	никель, йод
7	фосфор, калий	17	сера, германий
8	сера, кальций	18	кобальт, азот
9	хлор, бериллий	19	алюминий, криптон
10	аргон, железо	20	ванадий, теллур

2 ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Пример 1. Какую высшую степень и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки (ns^2np^6).

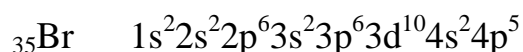
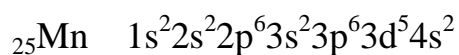
Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^3 , s^2p^4 и s^2p^5 . Ответ на вопрос см. в таблице 4.

Таблица 4 Степени окисления мышьяка, селена, брома

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
As	+5	-3	H_3AsO_4 , H_3As
Se	+6	-2	SeO_3 , Na_2Se
Br	+7	-1	$KBrO_4$, KBr

Пример 2. У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

Решение. Электронные формулы данных элементов:



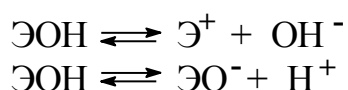
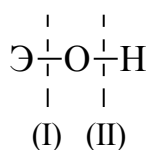
Марганец – d-элемент VIIB-группы, а бром – p-элемент VIIA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а, следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только восстановительными свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов.

Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а следовательно приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы.

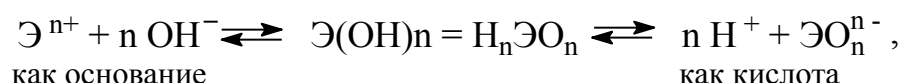
Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих р- и d-элементы, является преобладание металлических свойств у d-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

Пример 3. Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

Решение. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н может протекать по двум типам:



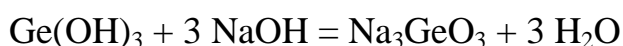
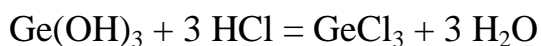
Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если $E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{Э-O}}$ (высокая степень окисления), и по основному типу (I), если $E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{Э-O}}$ (низкая степень окисления). Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксила может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



где Э – элемент;

n – его положительная степень окисления.

В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислый характер:



2.1 Контрольные вопросы

21. Исходя из положения германия и технеция в периодической системе, составьте формулы мета-, ортогерманиевой кислот и оксида технеция, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

22. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность *s*- и *p*-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

23. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

24. Исходя из положения германия, молибдена и рения в периодической системе, составьте формулы водородного соединения германия, оксида молибдена и рениевой кислоты, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

25. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

26. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изме-

няется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

27. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте исходя из строения атомов данных элементов.

28. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

29. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Какой из элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

30. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

31. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов.

32. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

33. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

34. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

35. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и азот? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

36. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида хрома (III).

37. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить? Дайте мотивированный ответ.

38. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементы аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

39. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

40. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой их них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам, и изобразите их графически.

3 ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ)

При решении задач этого раздела см. таблицу 5.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой*. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, - эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы - закона сохранения материи. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A$$

Внутренняя энергия системы U - это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д.

Внутренняя энергия - полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого.

Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии.

Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является **функцией состояния**, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A - это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV - изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса теплота:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее

изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U$$

Теплоты химических процессов, протекающих при p , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называют **тепловыми эффектами**.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}}$) равен сумме теплот образования $\Delta H_{\text{обр}}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}} \quad (1)$$

Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий POCl_3 и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими.

В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой.

Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г - газообразное, ж - жидкое, к - кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:

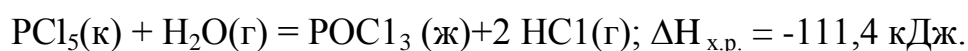
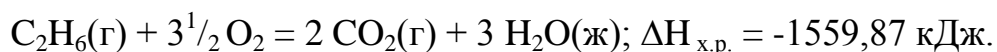


Таблица 5 Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH_{298}^0 некоторых веществ

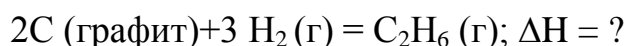
Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CH_3OH	г	-201,17
CS_2	г	+115,28	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	г	-235,31
NO	г	+90,37	H_2O	г	-241,83
C_6H_6	г	+82,93	H_2O	ж	-285,84
C_2H_4	г	+52,28	NH_4Cl	к	-315,39
H_2S	г	-20,15	CO_2	г	-393,51
NH_3	г	-46,19	Fe_2O_3	к	-821,32
CH_4	г	-74,85	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	к	-986,50
C_2H_6	г	-84,67	Al_2O_3	к	-1669,80
HCl	г	-92,31	Fe_3O_4	к	-1117,71
CO	г	-110,52	TiO_2	к	-912,1

Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:

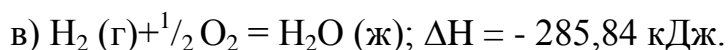
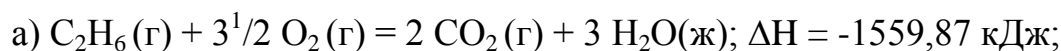


Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (таблица 5).

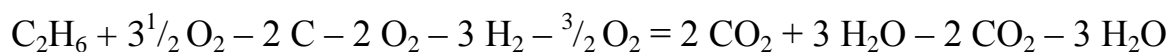
Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25⁰С (298 К) и 1,013·10⁵ Па, и обозначают через ΔH^0_{298} . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид:



исходя из следующих данных:



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) - на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж}$$

$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52; \text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C} + 3\text{H}_2;$$

$$\Delta H = +84,67 \text{ кДж}.$$

Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то $\Delta H^0\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) = -84,67 \text{ кДж}$. К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2\Delta H_{\text{со}_2} + 3\Delta H_{\text{Н}_2\text{О}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3\frac{1}{2}\Delta H_{\text{Н}_2}$$

Учитываем, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2\Delta H_{\text{со}_2} + 3\Delta H_{\text{Н}_2\text{О}} - \Delta H_{\text{х.р.}}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67;$$

$$\Delta H^0_{\text{C}_2\text{H}_6} = -84,67 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная (молярная) теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$ равна +42,36 кДж и известны теплоты образования: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$, $\text{CO}_2 (\text{г})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ (см. таблицу 5).

Решение. Для определения ΔH -реакции необходимо знать теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$. Последнюю находим из данных:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г}); \Delta H = +42,36 \text{ кДж.}$$

$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж.}$$

Вычисляем ΔH реакции, применяя следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

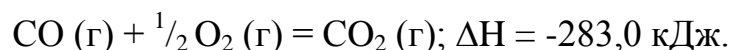
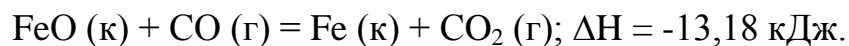
3.1 Контрольные вопросы

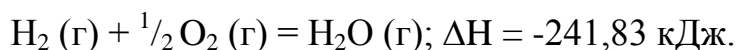
41. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

Ответ: 2543,1 кДж.

42. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г})$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Ответ: -45,76 кДж.

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



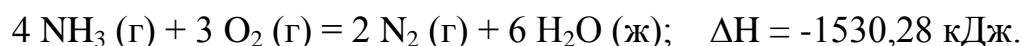
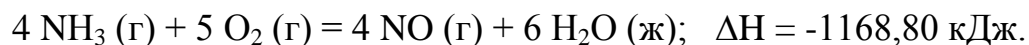


Ответ: +27,99 кДж.

44. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод CS_2 (г). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Ответ: +65,43 кДж.

45. Напишите термохимическое уравнение реакции между CO (г) и водородом, в результате которой образуются CH_4 (г) и H_2O (г). Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия? Ответ: 618,48 кДж.

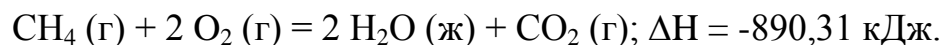
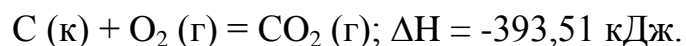
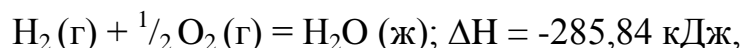
46. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO ? Вычислите теплоту образования NO исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: 90,37 кДж.

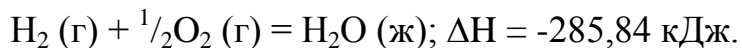
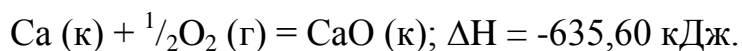
47. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? Ответ: 78,97 кДж.

48. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования метана? Вычислите теплоту образования метана исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -74,88 кДж.

49. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -986,50 кДж.

50. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж})$.

Ответ: +49,03 кДж.

51. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды? Ответ: 924,88 кДж.

52. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия? Ответ: 452,37 кДж.

53. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH (ж)}$ равна +37,4 кДж. Ответ: -726,62 кДж.

54. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (ж)}$. Ответ: -277,67 кДж/моль.

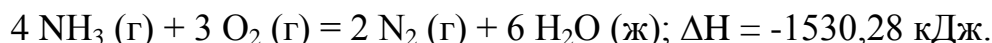
55. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж. Ответ: -3135,58 кДж.

56. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана C_2H_6 (г), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия? Ответ: 63742,86 кДж.

57. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования NH_3 (г). Ответ: -46,19 кДж/моль.

58. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа FeS .

Ответ: -100,26 кДж/моль.

59. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 56,053 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования C_2H_2 .

Ответ: 226,75 кДж/моль.

60. При получении эквивалентной массы гидроксида кальция из CaO (к) и H_2O (ж) выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

Ответ: -635,6 кДж.

4 ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

При решении задач этого раздела см. таблицы 5-7.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H ; с другой

стороны, система стремится к беспорядку (дезагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая - с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропией.

Энтропия S , так же, как внутренняя энергия U , энтальпия H , объем V и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S , U , H , V обладают аддитивными свойствами, т.е. при соприкосновении системы суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, ослаблении при разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п. - ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta S^0_{\text{прод}} - \Sigma \Delta S^0_{\text{исх}} \quad (2)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad \text{Если } S_2 > S_1, \text{ то } \Delta S > 0. \quad \text{Если } S_2 < S_1, \text{ то } \Delta S < 0.$$

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку (TS). При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (ΔG), которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{прод}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх}} \quad (3)$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$, и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

Таблица 6 Стандартная энергия Гиббса образования ΔG^0_{298}
некоторых веществ

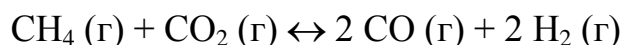
Вещество	Состояние	ΔG^0_{298} , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG^0_{298} , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	ZnO	к	-318,2
CaCO ₃	к	-1128,75	FeO	к	-244,3
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	ж	-237,19
BeCO ₃	к	-944,75	H ₂ O	г	-228,59
CaO	к	-604,2	PbO ₂	к	-219,0
BeO	к	-581,61	CO	г	-137,27
BaO	к	-528,4	CH ₄	г	-50,79
CO ₂	г	-394,38	NO ₂	г	-51,81
NaCl	к	-384,03	NO	г	+86,69
NaF	к	-541,0	C ₂ H ₂	г	+209,20

Пример 1. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического.

го вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:

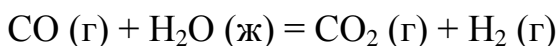


Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0_{298} прямой реакции. Значения ΔG^0_{298} соответствующих веществ приведены в таблице 6. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим ΔG^0_{298} процесса:

$$\Delta G^0_{298} = 2 (-137,27) + 2 (0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То что $\Delta G^0_{298} > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. = 1 атм).

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (таблица 5) и абсолютных стандартных энтропий веществ (таблица 7) вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Решение. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS - функции состояния, поэтому:

$$\Delta H^0_{\text{хр}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}; \quad \Delta S^0_{\text{хр}} = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}$$

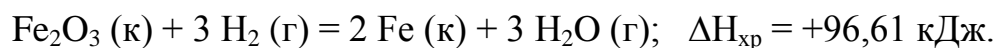
$$\Delta H^0_{\text{хр}} = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{\text{хр}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639$$

$$\text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta G^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж,}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5 \text{ К}$ начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 5. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0_T реакции, протекающей по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3 \text{C} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO} (\text{г})$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температуре: 500 или 1000 К?

Решение.

$$\Delta H^0_{\text{хр}} = [3 (-110,52) + 2 \cdot 0] - [-882,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 - 882,10 = +490,54 \text{ кДж;}$$

$$\Delta S^0_{\text{хр}} = (2/27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К} = 0,5411 \text{ кДж/К.}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения $\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0$:

$$\Delta G^0_{500} = 490,54 - 500 \cdot 0,5411 = +219,99 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^0_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 0,5411 = -50,569 \text{ кДж}$$

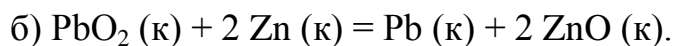
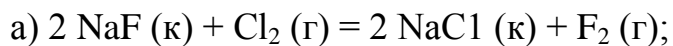
Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

Таблица 7 Стандартные абсолютные энтропии S^0_{298} некоторых веществ

Вещество	Состояние	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
C	Алмаз	2,44	H ₂ O	г	188,72
C	Графит	5,69	N ₂	г	191,49
Fe	к	27,2	NH ₃	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NH ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

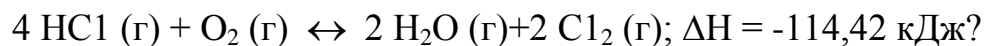
4.1 Контрольные вопросы

61. Вычислите ΔG^0_{298} для следующих реакций:



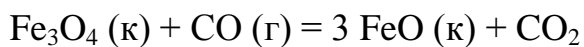
Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить PbO₂ цинком по реакции (б)? Ответ: +313,94 кДж; -417,4 кДж.

62. При какой температуре наступит равновесие системы:



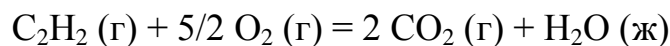
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при каких температурах? Ответ: 891 К.

63. Восстановление Fe₃O₄ оксидом углерода идет по уравнению:



Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_{298}^0 в этом процессе? Ответ: +24,19 кДж; +31,34 Дж/моль·К.

64. Реакция горения ацетилена идет по уравнению:

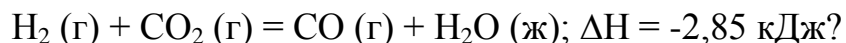


Вычислите ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. Ответ: -1235,15 кДж; -216,15 Дж/(моль·К).

65. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

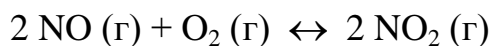
Ответ: а) 118,78 Дж/(моль·К); б) -3,25 Дж/(моль·К).

66. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция:



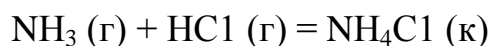
Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_{298}^0 этой реакции. Ответ: +19,91 кДж.

67. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_{298}^0 прямой реакции. Ответ: -69,70 кДж.

68. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

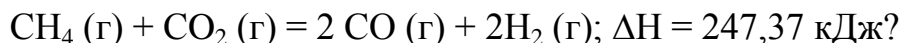
Ответ: -92,08 кДж.

69. При какой температуре наступит равновесие системы:



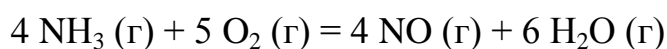
Ответ: $\approx 385,5 \text{ К}$.

70. При какой температуре наступит равновесие системы.



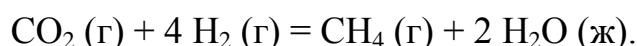
Ответ: $\approx 961,9 \text{ К}$.

71. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



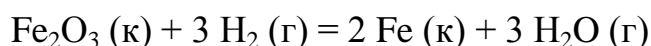
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: $-957,77 \text{ кДж}$.

72. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: $-130,89 \text{ кДж}$.

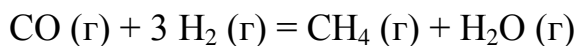
73. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и $\Delta G_{\text{т}}^0$ реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 2000 К ? Ответ: $+96,61 \text{ кДж}$; $138,83 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $27,2 \text{ кДж}$; $-181,05 \text{ кДж}$.

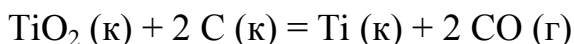
74. Какие из карбонатов: CaCO_3 , BeCO_3 или BaCO_3 - можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG_{298}^0 реакций. Ответ: $+31,24 \text{ кДж}$; $-130,17 \text{ кДж}$; $-216,02 \text{ кДж}$.

75. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



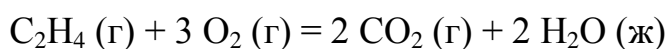
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: -142,16 кДж.

76. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0_T реакции, протекающей по уравнению:



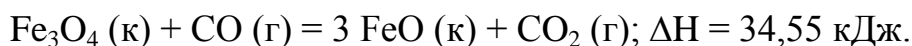
Возможна ли реакция восстановления TiO_2 углеродом при температурах 1000 и 3000 К? Ответ: +722,86 кДж; 364,84 Дж/моль·К; +358,02 кДж; -371,66 кДж.

77. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению:



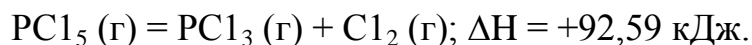
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: -1331,21 кДж.

78. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению:



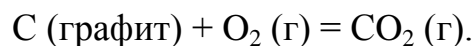
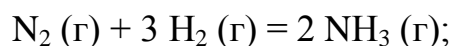
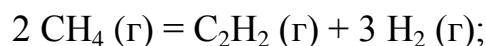
Ответ: 1102,4 К.

79. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



Ответ: 509 К.

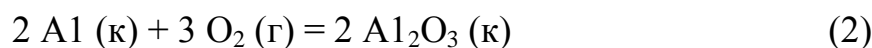
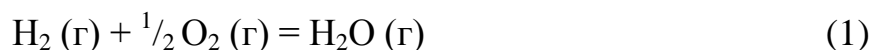
80. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $\Delta S^0_{298} > 0$; < 0 ; $= 0$? Ответ: 220,21 Дж/моль·К; 2198,26 Дж/моль·К; 2,93 Дж/моль·К.

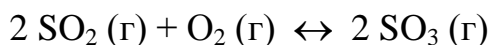
5 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Кинетика - учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p,T}^0 < 0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так, $\Delta G_{298}^0, \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -228,59$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}^0 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) = -313,8$ кДж/моль и, следовательно, при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализаторов (платины для первой и воды для второй). Катализатор как бы снимает кинетический «тормоз», и тогда проявляется термодинамическая природа вещества. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых - концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема $V_{\text{пр}} = k \cdot a^2 \cdot b$; $V_{\text{обр}} = k_1 \cdot c^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости V прямой и обратной реакции:

$V'_{\text{пр}} = k(3a)^2 \cdot (3b) = 27 k \cdot a^2 \cdot b$; $V'_{\text{обр}} = k_1 (3c)^2 = 9 k_1 c^2$. Отсюда:

$$\frac{V'_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{27 k a^2 b}{k a^2 b} = 27; \quad \frac{V'_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{9 k_1 c^2}{k_1 c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70° С, если температурный коэффициент реакции равен 2.

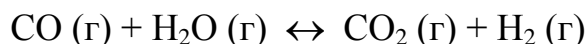
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры оп-

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

ределяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

Следовательно, скорость реакции V_{T_2} , при температуре 70° С больше скорости реакции V_{T_1} , при температуре 30° С в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы:



при 850° С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$V_{\text{пр}} = k_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; \quad V_{\text{обр}} = k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации $[\text{CO}_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы, число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ:

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x \text{ моль/л; } [\text{CO}]_p = (3 - x) \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x) \text{ моль/л.}$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2, \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

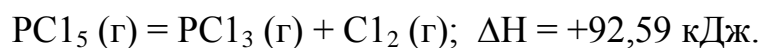
$$[\text{CO}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



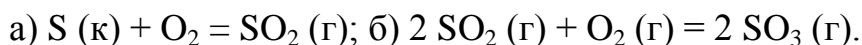
Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции - PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой

реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

5.1 Контрольные вопросы

81. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости реакций а и б, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

82. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$. Как изменится скорость прямой реакции - образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

83. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NO}$. Концентрации исходных веществ до начала реакций были: $[\text{N}_2] = 0,049$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[\text{NO}] = 0,005$ моль/л. Ответ: $[\text{N}_2] = 0,0465$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,0075$ моль/л.

84. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[\text{N}_2] = 0,80$ моль/л; $[\text{H}_2] = 1,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,10$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[\text{N}_2] = 0,5$ моль/л. Ответ: $[\text{NH}_3] = 0,70$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,60$ моль/л.

85. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ: $[\text{H}_2] = 0,04$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда $[\text{H}_2] = 0,03$ моль/л.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-4}$; $1,92 \cdot 10^{-4}$.

86. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80⁰ С. Температурный коэффициент скорости реакции 3.

87. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60⁰С, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

88. В гомогенной системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и СО. Ответ: $K_p = 20$; $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = 1,5$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 1,4$ моль/л.

89. В гомогенной системе $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow \text{C}$ равновесные концентрации реагирующих газов: $[\text{A}] = 0,06$ моль/л; $[\text{B}] = 0,12$ моль/л; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В. Ответ: $K_p = 2,5$; $[\text{A}]_{\text{исх}} = 0,276$ моль/л; $[\text{B}]_{\text{исх}} = 0,552$ моль/л.

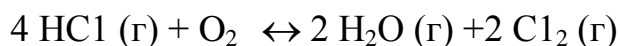
90. В гомогенной газовой системе $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ равновесие установилось при концентрациях: $[\text{B}] = 0,05$ моль/л и $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ А и В. Ответ: $[\text{A}]_{\text{исх}} = 0,22$ моль/л; $[\text{B}]_{\text{исх}} = 0,07$ моль/л.

91. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2 \text{N}_2\text{O} = 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $\text{N}_2\text{O} = 6,0$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50% N_2O . Ответ: $1,8 \cdot 10^{-2}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$.

92. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции - образования СО, если концентрация CO_2 уменьшится в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход СО?

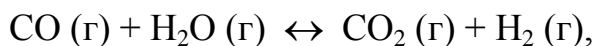
93. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции - образования водяных паров?

94. Равновесие гомогенной системы:



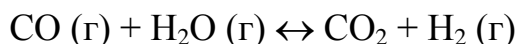
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2]_{\text{р}} = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}]_{\text{р}} = 0,20$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода. Ответ: $[\text{HCl}]_{\text{исх}} = 0,48$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,39$ моль/л.

95. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы:



если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,016$ моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и CO? Ответ: $K = 1$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,08$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л.

96. Константа равновесия гомогенной системы:



при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$ моль/л. Ответ: $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = [\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,08$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,32$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,02$ моль/л.

97. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота. Ответ: $[\text{N}_2]_{\text{р}} = 8$ моль/л; $[\text{N}_2]_{\text{исх}} = 8,04$ моль/л.

98. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы

$2 \text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}]_{\text{р}} = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2]_{\text{р}} = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O₂. Ответ: $K = 2,5$; $[\text{NO}]_{\text{исх}} = 0,3$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,15$ моль/л.

99. Почему при изменении давления смещается равновесие системы

$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO}$? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости и обратной реакции в этих систе-

мах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

100. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$ в гомогенной системе $2 \text{ NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2 \text{ NOCl}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. Ответ: 0,416.

6 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора или растворителя.

Пример 1. Вычислите: а) массовую долю вещества в процентах ($C\%$); б) молярную (C_M); в) молярную концентрацию эквивалентов (C_H); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 мл воды, если плотность его 1,031 г/мл. Чему равен титр T этого раствора?

Решение: а) массовая доля вещества в процентах показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 мл воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора

$18 + 282 = 300$ г и, следовательно,

$$\begin{array}{l} 300 \text{ г} - 100\% \\ 18 \text{ г} - C\% \end{array} \quad C\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\%$$

б) мольно-объемная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л раство-

$$\begin{array}{l} 300 \text{ г} - 18 \text{ г} \\ 1031 \text{ г} - x \end{array} \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86 \text{ г}$$

ра 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения:

Молярность раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на мольную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$C_M = 61,86 / 98 = 0,63 \text{ M};$$

в) молярная концентрация эквивалента, или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Так как эквивалентная масса $\text{H}_3\text{PO}_4 = M/3 = 98/3 = 32,66$ г/моль, то $C_N = 61,86/32,66 = 1,89$ н;

г) мольно-массовая концентрация, или моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 100 г растворителя. Массу

$$\begin{array}{rcl} 282 \text{ г} & - & 18 \text{ г} \\ 1000 \text{ г} & - & x \end{array} \quad x = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 68,83 \text{ г}$$

H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения:

$$\text{Отсюда } C_M = 68,83/98 = 0,70 \text{ м}$$

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86/1000 = 0,06186$ г/мл.

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу (m_E) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = C_N m_E / 1000.$$

Пример 2. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5 н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т. е.

$$V_1/V_2 = C_{N2}/C_{N1} \text{ или } V_1 C_{N1} = V_2 C_{N2}$$

$$50 C_{N1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{N1} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/мл) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/мл). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса 1 л 10%-ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10/100 = 109,2$ г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$ г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярность этого раствора $C_M = 135,325/2 \cdot 56,1 = 1,2$ М, где 56,1 г/моль - молярная масса КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/мл потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

Решение. Эквивалентная масса H_2SO_4 - $M/2 = 98,08/2 = 49,04$ г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н раствора требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4 . Масса 1 мл 96%-ной серной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4 .

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н раствора надо взять $58,848:1,766 = 33,32$ мл этой кислоты.

6.1 Контрольные вопросы

101. Вычислите молярную и моляльную концентрацию эквивалента 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/мл. Ответ: 2,1 М; 4,2 н.

102. Чему равна нормальность 30%-ного раствора NaOH плотностью 1,328 г/мл? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите массовую долю полученного раствора. Ответ: 9,96 н; 6,3%.

103. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 плотностью 1,054 г/мл прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью 1,009 г/мл. Вычислите массовую долю в процентах и молярную концентрацию полученного раствора, объем которого равен 8 л. Ответ: 5,0%; 0,82 М.

104. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-ного раствора HNO_3 плотностью 1,12 г/мл. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора? Ответ: 3,70 н; 4,17 м; 931,8 г.

105. Вычислите молярную, эквивалентную и молярную концентрации 16%-ного раствора AlCl_3 плотностью 1,149 г/мл. Ответ: 1,38 М; 4,14 н; 1,43 м.

106. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 мл 0,3 н раствора H_2SO_4 прибавить 125 мл 0,2 н раствора KOH ? Ответ: 0,14 г KOH .

107. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO_3 , потребовалось 50 мл 0,2 н раствора HCl . Какова нормальность раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок? Ответ: 0,1 н; 1,433 г.

108. Какой объем 20,01%-ного раствора HCl (пл. 1,100 г/мл) требуется для приготовления 1 л 10,17%-ного раствора (пл. 1,050 г/мл)? Ответ: 485,38 мл.

109. Смешали 10 мл 10%-ного раствора HNO_3 (пл. 1,056 г/мл) и 100 мл 30%-ного раствора HNO_3 (пл. 1,184 г/мл). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. Ответ: 28,38%.

110. Какой объем 50%-ного раствора KOH (пл. 1,538 г/мл) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (пл. 1,048 г/мл)? Ответ: 245,5 мл.

111. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия (пл. 1,105 г/мл) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора (пл. 1,02 г/мл)?
Ответ: 923,1 мл.

112. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н раствора щелочи требуется 217 мл раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 .
Ответ: 0,023 н; $1,127 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

113. Какой объем 0,3 н раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 мл? Ответ: 26,6 мл.

114. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH , требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислите нормальность раствора кислоты.
Ответ: 0,53 н.

115. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н раствора NaOH ? Каков титр раствора NaOH ?

Ответ: 0,882 г; 0,016 г/мл.

116. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор? Ответ: 100 г.

117. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 г 40%-ного раствора NaCl . Чему равна процентная концентрация полученного раствора? Ответ: 32,5%.

118. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация полученного раствора? Ответ: 45,72%.

119. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна процентная концентрация оставшегося раствора? Ответ: 84%.

120. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора? Ответ: 16,7%.

7 ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ИОННЫЕ) РЕАКЦИИ ОБМЕНА

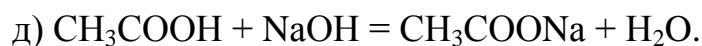
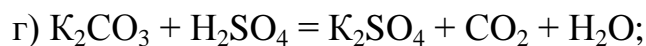
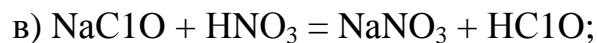
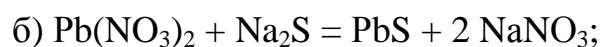
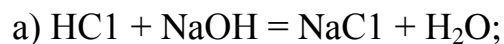
При решении задач этого раздела см. таблицу А приложения.

Ионно-молекулярные, или просто ионные, уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

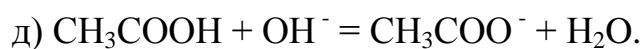
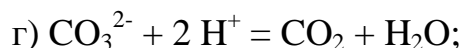
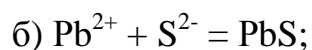
Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH .

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:

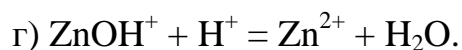
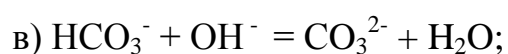
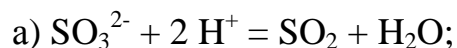


Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H_2O , HClO), осадка (PbS), газа (CO_2).

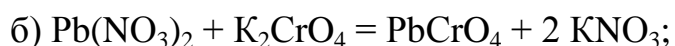
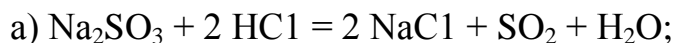
В реакции (д) два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и вода - более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключая одинаковые ионы из обеих частей равенства: а) Na^+ и Cl^- ; б) Na^+ и NO_3^- ; в) Na^+ и NO_3^- ; г) K^+ и SO_4^{2-} ; д) Na^+ , получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:



Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:

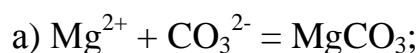


7.1 Контрольные вопросы

121. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) NaHCO_3 и NaOH ; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) BaCl_2 и Na_2SO_4 .

122. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH .

123. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

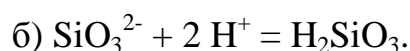
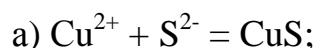


124. Какое из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

125. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между: а) KHCO_3 и H_2SO_4 ; б) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH ; в) CaCl_2 и AgNO_3 .

126. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CuSO_4 и H_2S ; б) BaCO_3 и HNO_3 ; в) FeCl_3 и KOH .

127. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

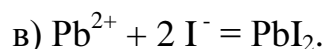
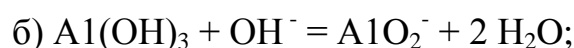
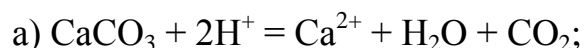


128. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HCl ; б) BeSO_4 и KOH ; в) NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

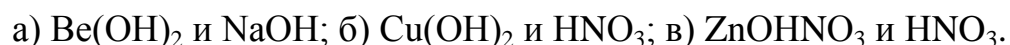
129. Какое из веществ: KHCO_3 , CH_3COOH , NiSO_4 , Na_2S - взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

130. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) AgNO_3 и K_2CrO_4 ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; в) CdSO_4 и Na_2S .

131. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

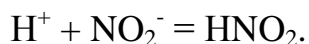
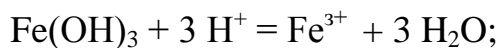


132. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:



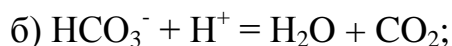
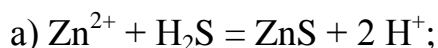
133. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_3PO_4 и CaCl_2 ; б) K_2CO_3 и BaCl_2 ; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и KOH .

134. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



135. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdS и HCl ; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и NaOH ; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CoCl_2 .

136. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



137. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) FeCl_3 и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl .

138. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) FeCl_3 и KOH ; б) NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) MgCO_3 и HNO_3 .

139. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



140. Какое из веществ: NaCl , NiSO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, KHCO_3 - взаимодействует с раствором гидроксида натрия? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

8 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих

веществ. Под степенью окисления (n) понимают тот условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Иными словами: степень окисления - это тот условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

Окисление-восстановление - это единый, взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление - к ее понижению у окислителя.

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях; окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

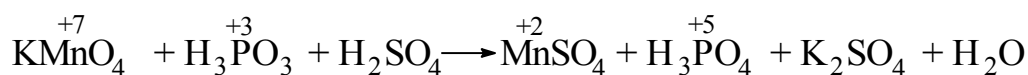
Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

$N^{+5} (HNO_3)$	$S^{+6} (H_2SO_4)$	}	проявляют только окислительные свойства
$N^{+4} (NO_2)$	$S^{+4} (SO_2)$		
$N^{+3} (HNO_2)$		}	проявляют окислительные и восстановительные свойства
$N^{+2} (NO)$	$S^{+2} (SO)$		
$N^{+1} (N_2O)$			
$N^0 (N_2)$	$S^0 (S_2, S_8)$		
$N^{-1} (NH_2OH)$	$S^{-1} (H_2S_2)$		

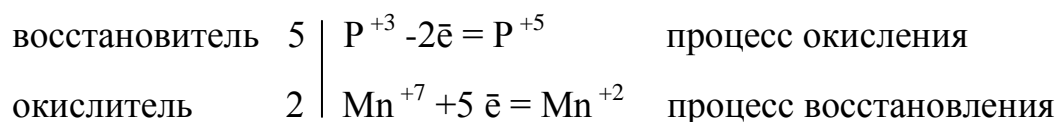
$\text{N}^{-3} (\text{NH}_3)$ $\text{S}^{-2} (\text{H}_2\text{S})$ проявляют только восстановительные свойства

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции $\text{H}_2^0 + \text{Cl}_2^0 = 2 \text{H}^+\text{Cl}^-$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Пример Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции имеет вид:



KMnO_4 – окислитель; H_3PO_3 – восстановитель.

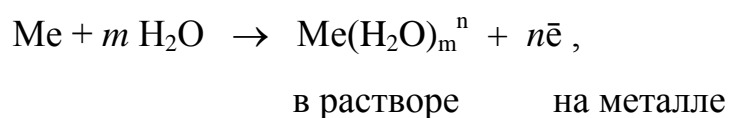
8.1 Контрольные вопросы

141-160. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите процессы окисления и восстановления, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем. Сколько граммов окислителя требуется для окисления 10 граммов восстановления?

141. $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
142. $\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI};$
143. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH};$
144. $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$
145. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
146. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$
147. $\text{HNO}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O};$
148. $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
149. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
150. $\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl};$
151. $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
152. $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O};$
153. $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O};$
154. $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$
155. $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
156. $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
157. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$
158. $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
159. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
160. $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

9 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

При решении задач этого раздела см. таблицу 8. Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



где n - число электронов, принимающих участие в процессе.

На границе металл - жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях - так называемые стандартные электродные потенциалы (E^0).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25° С условно принимается равным нулю ($E^0 = 0$; $\Delta G^0 = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получаем так называемый ряд напряжений. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого веще-

ства и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^0 < 0$, так как $\Delta G^0 = -n F E^0$.

Таблица 8 Стандартные электродные потенциалы (E^0) некоторых металлов
(ряд напряжений)

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (таблица 8). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта - в растворе с концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

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

где E^0 - стандартный электродный потенциал;

n - число электронов, принимающих участие в процессе;

C - концентрация (при точных вычислениях - активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л;

E^0 для никеля и кобальта соответственно равны -0,25 и -0,277 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В};$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В}.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Пример 2. Магниевою пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен -2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

Решение. Подобные задачи решаются также на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C$$

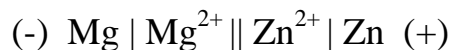
$$-0,04 = 0,0295 \lg C,$$

$$\lg C = -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента:



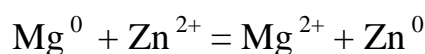
Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки - границу раздела двух жидких фаз - пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого -0,763 В, - катод, т. е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В}$$

1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

9.1 Контрольные вопросы

161. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй - серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадет? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

162. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в)

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

163. При какой концентрации Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

Ответ: 0,30 моль/л.

164. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) AgNO_3 ; б) ZnSO_4 ; в) NiSO_4 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

165. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,23 В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (в моль/л). Ответ: $1,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

166. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (в моль/л)? Ответ: 0,20 моль/л.

167. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Ответ: 0,68 В.

168. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

169. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода? Ответ: $1,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

170. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,01 н, а второй - в 0,1 н растворы AgNO_3 .
Ответ: 0,059 В.

171. 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 находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод - в 0,01 М растворе сульфата никеля.

Ответ: 0,0295 В.

172. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? Ответ: 2,244 В.

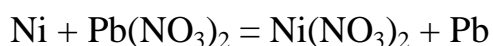
173. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

174. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

175. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л? Ответ: 1,967 В.

176. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л? Ответ: $7,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

177. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л, а $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л.
 Ответ: 0,064 В.

178. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

179. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке кадмий-никелевого аккумулятора?

180. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?

10 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 часа при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96500}, \quad (1)$$

где m - масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде;

\mathcal{E} - эквивалентная масса вещества;

I - сила тока. А;

t - продолжительность электролиза, с.

Эквивалентная масса меди в CuSO_4 равна $63,54 : 2 = 31,77$ г/моль. Подставив в формулу (1) значения $\mathcal{E} = 31,77$ г/моль, $I = 4$ А, $t = 60 \cdot 60 = 3600$ с, получим:

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г}$$

Пример 2. Вычислите эквивалентную массу металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение. Из формулы (1):

$$\mathcal{E} = \frac{11,742 \cdot 96500}{3880} = 29,35 \text{ г/моль},$$

где $m = 11,742 \text{ г}$; $I \cdot t = Q = 3880 \text{ Кл}$.

Пример 3. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

Решение. Из формулы (1):

$$I = \frac{m \cdot 96500}{\mathcal{E} \cdot t}$$

Так как дан объем водорода, то отношение m/\mathcal{E} заменяем отношением $V_{H_2}/V_{\mathcal{E}(H_2)}$ где V_{H_2} - объем водорода, л; $V_{\mathcal{E}(H_2)}$ - эквивалентный объем водорода, л. Тогда $I = V_{H_2} \cdot 96500 / V_{\mathcal{E}(H_2)} \cdot t$.

Эквивалентный объем водорода при н.у. равен половине молярного объема $22,4/2 = 11,2 \text{ л}$. Подставив в приведенную формулу значения $V_{H_2} = 1,4 \text{ л}$, $V_{\mathcal{E}(H_2)} = 11,2 \text{ л}$, $t = 6025 \text{ с}$ (1 ч 40 мин 25 с), находим $I = 1,4 \cdot 96500 / 11,2 \cdot 6025 = 2 \text{ А}$.

Пример 4. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н. у.)?

Решение. Эквивалентный объем кислорода (н.у.) $22,4/4 = 5,6 \text{ л}$. Следовательно, 11,2 л содержат две эквивалентные массы кислорода. Столько же эквивалентных масс КОН образовалось у катода, или $56,11 \cdot 2 = 112,22 \text{ г}$ (56,11 г/моль - мольная и эквивалентная масса КОН).

10.1 Контрольные вопросы

181. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде, аноде? Ответ: 5,03 г; 6,266 л; 3,133 л.

182. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Ответ: 17,37 г/моль.

183. При электролизе раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 168 см³ (н.у.) газа. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде. Ответ: 0,953 г.

184. Электролиз раствора Na_2SO_4 проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? Ответ: 11,75 г; 14,62 л; 7,31 л.

185. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде? Ответ: 32,20 г; 1,67 л.

186. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Ответ; 32,7 г/моль.

187. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора $AgNO_3$ проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах. Ответ: 4.47 г.

188. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока. Ответ: 5,74 А.

189. Электролиз раствора CuSO_4 проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Ответ: 94,48%.

190. Электролиз раствора NaI проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде.

Ответ: 0,56 г; 71,0 г.

191. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора AgNO_3 . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом. Ответ: 4830 Кл.

192. Электролиз раствора CuSO_4 проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Ответ: 97,3%.

193. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов NaCl и KOH . Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А? Ответ: 0,052 л.

194. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе раствора KBr . Какая масса вещества выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А? Ответ: 0,886 г; 70,79 г.

195. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора CuCl_2 . Вычислите массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).

Ответ: 1,588 г.

196. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. Ответ: 114,82.

197. При электролизе растворов MgSO_4 и ZnCl_2 , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделится на другом катоде? на анодах? Ответ: 8,17 г; 2,0 г; 8,86 г.

198. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора Na_2SO_4 . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.). Какая масса H_2SO_4 образуется при этом возле анода? Ответ: 0,2 г; 9,8 г.

199. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия? Ответ: 56,26 г/моль.

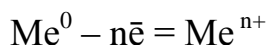
200. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH . Чему равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде? Ответ: 17,08 А; 8,96 л.

11 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

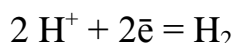
При решении задач этого раздела см. таблицу 8. Коррозия - это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

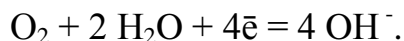
анодный - окисление металла



и катодный - восстановление ионов водорода



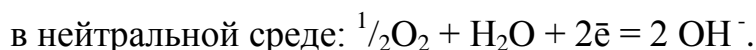
или молекул кислорода, растворенного в воде,



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются деполяризаторами. При атмосферной коррозии - коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре - деполяризатором является кислород.

Пример. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,763 В), чем кадмий (-0,403 В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом.



Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

11.1 Контрольные вопросы

201. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

202. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

203. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

204. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающей химической реакции.

205. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

206. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях?

207. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний - никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

208. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

209. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

210. Какое покрытие металла называется анодным и какое - катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и кислой среде.

211. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

212. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

213. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

214. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

215. Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем практически прекращается. Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

216. Цинковую и железную пластинку опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

217. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

218. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

219. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий - железо. Какие продукты образуются в первом и во втором случаях?

220. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

12 ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

12.1 Контрольные вопросы

221. Напишите структурную формулу акриловой (простейшей непредельной одноосновной карбоновой) кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

222. Как из карбида кальция и воды, применив реакцию Кучерова, получить уксусный альдегид, а затем винилуксусную кислоту (винилацетат). Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилацетата.

223. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

224. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

225. Полимером какого неопределенного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

226. Напишите уравнения реакции получения ацетилена и превращения его в ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

227. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующего продукта.

228. Какие углеводороды называют диеновыми (диолефины или алкадиены)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему полимеризации бутадиена (дивинила).

229. Какие углеводороды называют олефинами (алкенами)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему получения полиэтилена.

230. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга реакции?

231. Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

232. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему поликонденсации аминокaproновой кислоты. Как называют образующийся при этом полимер?

233. Какие соединения называют альдегидами? Что такое формалин? Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения фенолоформальдегидной смолы.

234. Как называют углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

235. Какие соединения называют элементоорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров. Как влияет на свойства кремнийорганических полимеров увеличение числа органических радикалов, связанных с атомами кремния?

236. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего хлоропрен?

237. Напишите уравнения реакции дегидратации пропилового спирта. Составьте схему полимеризации полученного углеводорода.

238. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами?

239. Как получают в промышленности стирол? Приведите схему его полимеризации. Изобразите с помощью схем линейную и трехмерную структуру полимеров.

240. Какие полимеры называют термопластичными, термореактивными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

Приложение А

Таблица А Растворимость солей и оснований в воде

анионы	Катионы																			
	Li ⁺	Na ⁺ K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	P	M	-	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	H	P	P	P	H	-	P	P	-	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	P	-	P	P
S ²⁻	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	-	H	H	H	-	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	-	H	-	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	-	P	P	P	H	-	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	-	-	-	H	H	-	-	H	H
SiO ₃ ²⁻	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	-	-	-	H	H	P	-	-	-
PO ₄ ³⁻	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	p	p	p	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H

р – растворимое, м – малорастворимое, н – практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой

Приложение Б

Таблица Б Степень диссоциации кислот и оснований в водных 0,1 н растворах при 18⁰С

Электролит	Уравнение диссоциации	Степень диссоциации, %	
		в 1 н рас- творах	в 0,1 н рас- творах
Кислоты:			
Азотная	$\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	82	92
Соляная	$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	72	92
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	51	58
Фосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-	27
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,4	1,3
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-	0,17
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-	0,07
Основания:			
Едкое кали	$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$	77	91
Едкий натр	$\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	73	91
Гидроксид аммо- ния	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,4	1,3

Приложение В

Таблица В Распределение некоторых кислот, оснований и солей по группам в зависимости от величины степени диссоциации

Класс соединений	Группы электролитов		
	сильные	средней силы	слабые
Кислоты	HCl , HBr , HI HNO_3 H_2SO_4 HClO_4 HClO_3 HMnO_4	HF H_3PO_4 H_2SO_3	H_2S , HNO_2 H_2CO_3 , HClO H_2SiO_3 , HCN CH_3COOH
Основания	Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов	-	Все нерастворимые основания и NH_4OH
Соли	Практически все	-	-

Приложение Г

Таблица Г Названия солей некоторых кислот

Кислота	Название солей
H_3BO_3 – борная	Бораты
H_2CO_3 – угольная	Карбонаты
CH_3COOH – уксусная	Ацетаты
H_2SiO_3 – кремниевая	Силикаты
HNO_3 – азотная	Нитраты
HNO_2 – азотистая	Нитриты
H_3PO_4 – фосфорная (орто)	Фосфаты
H_2SO_4 – серная	Сульфаты
H_2SO_3 – сернистая	Сульфиты
H_2S – сероводородная	Сульфиды
HF – фтороводородная	Фториды
HCl – соляная (хлористоводородная)	Хлориды
HClO – хлорноватистая	Гипохлориты
HClO_2 – хлористая	Хлориты
HClO_3 – хлорноватая	Хлораты
HClO_4 – хлорная	Перхлораты
HBr – бромистоводородная	Бромиды
HI – йодистоводородная	Йодиды
H_2CrO_4 – хромовая	Хроматы
HMnO_4 – марганцевая	Перманганаты

Библиографический список

а) Основная литература:

1. Гельфман, М.И. Химия: учебник / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб; М.; Краснодар: Лань, 2008. – 472 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям и специальностям: рек. Минобрнауки Р.Ф. / Н.В. Коровин. – 13-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Академия», 2011. – 490 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/20539djvu>.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для студ. нехимических спец. вузов: допущено М-вом образования СССР / Н.Л. Глинка; под. Ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. Изд. стер. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 240 с.

б) дополнительная литература:

1. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по техническим специальностям / Н.В. Коровин. – 9-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
 2. Кудашев, Р.Х. Практикум по химии: учебное пособие / Р.Х. Кудашев, С.В. Сакаева; Башкирский ГАУ. – Уфа: [б.и.], 2018. – 100 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/88958.pdf>.
 3. Ганиева Е.С. Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие / Е.С. Ганиева, Р.А. Нурушев, Г.Б. Шабаева, Р.Р. Зарипов; Башкирский ГАУ. – Уфа: [б.и.], 2016. – 191 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/49569.pdf>.
 4. Ишбердина Р.Р. Практикум по химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Р.Р. Ишбердина. Башкирский ГАУ. – Уфа: [б.и.], 2021. – 80 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/129312.pdf>.
 5. Салихова Г.Г., Ишбердина Р.Р. Краткий курс химии для инженерно-технических направлений [Электронный ресурс]: учебное пособие для бакалавров 13.03.01 13.03.02 35.03.06 Агроинженерия, Уфа : Башкирский ГАУ, 2021. – 127 с. - Библиогр.: с. 129
- Лицензионный договор № 25/2021 от 02.06.2021 г.
<http://biblio.bsau.ru/metodic/131030.pdf>.