

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»
(ТвГТУ)

В.И. Луцик, А.Е. Соболев

ХИМИЯ

Учебное пособие

Тверь 2016

УДК 546 (076.5)
ББК 24.1я7

Рецензенты: заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» Феофанова М.А.; профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», доктор химических наук Матвеева В.Г.

Луцик, В.И. Химия: учебное пособие / В.И. Луцик, А.Е. Соболев. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2016. 184 с.

Дано краткое изложение теоретических основ курса «Химия», приведены контрольные задания, представлены примеры решения задач по каждой из тем курса. Предназначено для студентов инженерных (нехимических) направлений подготовки и специальностей университета, изучающих курс «Химия» по заочной форме. Может быть использовано для проведения практических занятий и организации самостоятельной работы студентов очной формы обучения.

Продолжает серию учебно-методических изданий, подготовленных на кафедре химии Тверского государственного технического университета, – «Учебно-лабораторный практикум по курсу «Химия» (1-е изд. – 2009 г., 2-е изд. – 2015 г.) и «Сборник контрольных заданий по основным разделам курса химии» (1-е изд. – 2001 г., 2-е изд. – 2010 г.).

ISBN

© Тверской государственный
технический университет, 2016
© Луцик В.И., Соболев А.Е., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Она изучает материальный мир и законы его развития (в частности, химическую форму движения материи). Изучение химии способствует формированию научного взгляда на мир и позволяет получить современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, механизмах и особенностях превращения химических соединений, свойствах технических материалов и применении химических процессов в технике. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности и бакалавра любого направления подготовки.

Понимание химических законов необходимо для последующего успешного изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Этапы освоения химии студентом-заочником: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольной работы; посещение лекций; выполнение лабораторного практикума; сдача экзамена (зачета). Основным видом учебных занятий студентов-заочников является самостоятельная работа над материалом.

Представленный материал соответствует программе односеместрового курса химии, который изучают студенты большинства инженерных специальностей и направлений подготовки бакалавров.

Пособие характеризуется строгой логичностью и единством подхода к курсу химии. Компактность изложения теоретического материала не влечет за собой упрощенного толкования каждой из тем, а, наоборот, соответствует современному уровню понимания физико-химической природы рассматриваемых проблем.

Пособие содержит 300 контрольных задач, сгруппированных по 15 основным темам курса. При их составлении авторы сознательно отказались от характерного для других изданий избыточного разнообразия контрольных заданий, оригинальность и сложность которых зачастую приводили к невозможности их выполнения студентами-заочниками.

Для каждой темы авторы выбрали несколько наиболее важных типов задач, имеющих ключевое значение при изучении химии, и на их основе составили такие задания, которые вполне могут быть *решены студентами самостоятельно* при условии проработки теоретического материала и примеров из данной книги.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химия – наука о веществах, их строении, свойствах и таких превращениях одних веществ в другие, при которых ядра атомов не изменяются.

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Атомно-молекулярное учение имеет особое значение для развития химии. Оно сформировалось на основе атомистических учений материалистов Древней Греции: Левкиппа (500–440 до н. э.), Демокрита (460–370 до н. э.), Эпикура (342–270 до н. э.). Руководствуясь логикой и ведя дискуссии, они разработали представление о дискретном строении материи.

В эпоху Средневековья ведущую роль в жизни общества играла религия: она подчиняла себе все сферы жизни человека. Это привело к тому, что важнейшие идеи атомистики не получили развития до середины второго тысячелетия. Возрождение интереса к атомистическим учениям Античности произошло в эпоху Ренессанса и началось с трудов французского философа Пьера Гассенди (1592–1655 гг.), собравшего воедино забытые концепции, подробно изложив их в своих трудах «О жизни, нравах и учении Эпикура» и «Свод философии Эпикура». В этот же период Роберт Бойль (1627–1691 гг.) установил фундаментальный закон, описывающий зависимость объема газа от его давления. Объяснить эту зависимость могла только атомистика. Если газ имеет дискретное строение, то легкость его сжатия обусловлена сближением атомов в результате уменьшения свободного пространства между ними (в то время молекулярное строение газов не было установлено). Первое применение атомистики для количественной оценки наблюдаемых явлений природы привело к тому, что она превратилась из философской гипотезы в научную концепцию, стала мощным инструментом, позволяющим правильно трактовать разнообразные явления природы. Для окончательного утверждения ее в качестве научной концепции необходимы были доказательства, которые можно было получить, исследуя газы. Однако пройдет около 100 лет, прежде чем химики займутся их исследованием. Именно тогда последует серия открытий простых веществ: водорода, кислорода, азота, хлора. Несколько позже исследования поведения газов приведут к установлению законов, которые принято называть основными законами химии. Они и позволили сформулировать важнейшие положения атомно-молекулярного учения.

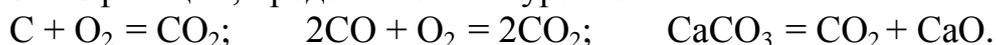
1.1. Основные количественные законы

1.1.1. Закон сохранения массы вещества

Важнейшее значение для химии имело установление Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765 гг.) закона сохранения массы, являющегося следствием всеобщего закона естествознания – закона сохранения материи. В письме к Леонарду Эйлеру (1707–1783 гг.) он говорил: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что, *сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте...* Сей всеобщий закон простирается и в самые правила движения» (1748 г.). Это положение М.В. Ломоносов подтвердил экспериментально в 1756 г., повторив опыты Р. Бойля по прокаливанию металлов в запаянных стеклянных ретортах. Эти опыты показали, что если сосуд, содержащий металл, взвесить до и после прокаливания, не вскрывая его, то масса остается без изменений. При нагревании же металла в открытой реторте масса увеличивается за счет его соединения с воздухом, проникающим в сосуд. Аналогичные эксперименты проделал в 1777 г. Антуан Лавуазье (1743–1794 гг.), который после открытия в 1774 г. Джозефом Пристли (1733–1804 гг.) кислорода знал качественный и количественный состав воздуха.

1.1.2. Закон постоянства состава

Джозеф Пруст (1754–1826 гг.) в 1801 г. установил, что каждое химическое соединение независимо от способа получения имеет постоянный состав. Например, оксид углерода(IV) CO_2 можно получить по любой из реакций, представленных уравнениями:



Утверждение, обратное закону о постоянстве состава веществ (каждому определенному составу отвечает только одно химическое соединение), неверно. Действительно, диметиловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковый химический состав $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но отличаются друг от друга структурой молекул, т. е. порядком соединения в них атомов (изомеры):



Закон постоянства состава строго справедлив лишь для веществ с молекулярной структурой. Позже стало известно о существовании химических соединений переменного состава (так называемых нестехиометрических соединениях), например $\text{TiO}_{1,9-2,0}$.

1.1.3. Закон эквивалентов

Иеремия Рихтер (1762–1807 гг.) установил в 1792–1794 гг., что химические элементы соединяются друг с другом, а вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.

В современной литературе по химии эквивалентом называют реальную частицу или ее условную долю, которая в кислотно-основных реакциях соответствует одному иону H^+ (или другому однозарядному иону), а в окислительно-восстановительных (ОВР) – одному электрону.

1.1.4. Закон кратных отношений

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа (Д. Дальтон, 1803 г.). Закон кратных отношений представляет собой дальнейшее развитие закона эквивалентов, основанное на последовательном анализе рядов химических соединений, образующихся при взаимодействии друг с другом двух химических элементов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Отношение масс кислорода и азота в оксидах

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
m_O / m_N	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
$(m_O/m_N) / 0,57$	1	2	3	4	5

В дальнейшем Джон Дальтон (1776–1844 гг.), используя открытый им закон кратных отношений, а также законы эквивалентов и постоянства состава, создал новую версию атомистической теории, основанную на количественных соотношениях, возникающих при взаимодействии между химическими элементами.

Доказательство постоянства состава для самых разнообразных химических соединений является свидетельством в пользу дискретного строения материи. Справедливость же закона постоянства состава для любого ряда соединений, образующихся при взаимодействии пары химических элементов, возможна лишь в том случае, когда состав соединений будет отличаться один от другого на целые атомы. Естественно, что и основные законы химии справедливы лишь при условии, что материя действительно состоит из мельчайших неделимых частиц.

Выдвигая новую версию атомистической теории, Д. Дальтон сохранил предложенное древнегреческими философами-атомистами

название для мельчайших неделимых частиц материи – атом. Использование закона постоянства состава и закона кратных отношений позволило Д. Дальтону установить значения *относительных атомных масс элементов*, принимая массу атома водорода за единичную. Благодаря наличию конкретного материального свойства – атомной массы, атом Д. Дальтона стал конкретным химическим понятием. Введение в химию понятия «атомная масса» способствовало переходу этой науки на более высокую ступень развития. Вместе с тем атомистика Д. Дальтона еще не свободна от недостатков. Так, в ней нет понятия «молекула», вместо него используется термин «сложные атомы».

1.1.5. Закон Авогадро и другие законы состояния газов

Чтобы объяснить закономерности соединения газов, Жозеф Гей-Люссак (1778–1850 гг.) в ходе своих наблюдений предположил, что исследуемые *газы состоят не из атомов, а из молекул*.

В 1811 г. Амедео Авогадро (1776–1856 гг.) высказал мысль, что *в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул*. Это утверждение вошло в химию под названием «закон Авогадро».

Однако в начале XIX в. эти общепринятые в современной химии положения не получили должного признания. Даже крупные химики того времени Д. Дальтон и Йёнс Берцелиус (1779–1848 гг.) отрицали возможность существования молекул, состоящих из нескольких одинаковых атомов.

Из закона Авогадро следует, что 1 моль любого газа при нормальных условиях (н.у.), когда $T_0 = 273 \text{ К}$, $P_0 = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$, занимает объем $22,4 \text{ дм}^3$ (V_M^0). Это значение применяется в отечественной литературе до настоящего времени. Однако по рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии (сокр. ИЮПАК от англ. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) с 1982 г. стандартными считаются давление 10^5 Па и температура 273 К , тогда $V_M^0 = 22,7 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Неотъемлемой частью атомно-молекулярного учения являются законы состояния газов:

Бойля – Мариотта для фиксированного количества газа при постоянной температуре:

$$PV = const, \quad (1.1)$$

где P – давление газа; V – объем газа;

Гей-Люссака, связывающий для фиксированного количества газа его параметры отношением

$$V/T = const, \quad (1.2)$$

где V – объем газа; T – абсолютная температура;

объединенный газовый закон для фиксированного количества газа –

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}; \quad (1.3)$$

парциальных давлений Дальтона – общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме их парциальных давлений:

$$P = \Sigma P_i. \quad (1.4)$$

Из объединенного газового закона следует *уравнение Клапейрона – Менделеева*, описывающее состояние идеального газа:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (1.5)$$

где P – давление газа в замкнутой системе, Па; V – объем системы, м³; m – масса газа, г; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса газа, г/моль (подробнее – см. раздел 1.1.7).

Для 1 моля идеального газа: $P_0 V_0 / T_0 = R$, где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – *работа расширения 1 моля идеального газа, взятого при нормальных условиях, при нагревании его на 1 градус*.

1.1.6. Развитие атомно-молекулярного учения

В XIX столетии большой вклад в развитие атомно-молекулярного учения внесли русские химики. В первую очередь следует назвать имена Александра Михайловича Бутлерова (1828–1886 гг.), разработавшего в 1861 г. теорию химического строения, и Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907 гг.), открывшего в 1869 г. периодический закон химических элементов.

Сущность теории А.М. Бутлерова заключается в том, что химические свойства соединений определяются их строением, в частности, порядком связи атомов в молекулах (подробнее об этом см. в разделе 15.1).

Формулируя периодический закон, Д.И. Менделеев в качестве параметра для выявления закономерности свойств элементов и их соединений избрал атомный вес, поскольку строение самих атомов в тот период не было известно. Через 45 лет было доказано, что химические свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра, совпадающего с порядковым номером элемента. Таким образом, уровень понимания основных законов химии и положений атомно-молекулярного учения углубляется по мере развития экспериментальных и теоретических исследований в этой области.

1.1.7. Основные положения атомно-молекулярного учения

Главные идеи атомно-молекулярного учения:

все вещества состоят из атомов;

атомы каждого вида одинаковы, но отличаются от атомов любого другого вида;

при взаимодействии атомов образуются молекулы (из атомов одного вида образуются *гомоядерные* молекулы, из атомов разного вида – *гетероядерные*);

при физических явлениях молекулы сохраняются, а при химических – разрушаются (в химических реакциях атомы, в отличие от молекул, сохраняются);

химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состоят первоначальные вещества.

Современная трактовка принципа дискретности (прерывности) материи иллюстрируется схемой, показывающей, что усложнение вещества происходит в направлении

фундаментальные частицы → атом → молекула → ассоциат → агрегат.

Атомы могут формировать ассоциаты, минуя молекулярную структуру.

Атом – наименьшая частица, являющаяся носителем свойств химического элемента. Атомы – нейтральные сложные микросистемы, состоящие из положительно заряженных ядер, окруженных электронами. *Молекула* – наименьшая частица соединения, обладающая его химическими свойствами. Многие соединения имеют не молекулярную, а атомную (например, кремний Si), металлическую (металлы) или ионную (например, хлорид натрия NaCl) структуру.

Массы атомов и молекул измеряют в относительных единицах – **атомных единицах массы (а. е. м.)**:

$$1 \text{ а. е. м.} = 1/12 \text{ массы атома } {}^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Для обозначения относительной массы атомов и молекул применяют индекс **r** (от латинского слова *relative* – относительный): $A_r(\text{Fe}) = 56$; $M_r(\text{HNO}_3) = 63$.

На практике имеют дело не с отдельными атомами или молекулами, а с их молярными количествами.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (например, атомов, молекул, ионов и т. д.), сколько атомов содержится в 12 г углерода ${}^{12}\text{C}$. Это количество называют числом Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Масса 1 моля вещества численно равна массе его частицы (атома, молекулы) в а. е. м., но выражается в г/моль и называется **молярной массой**: $M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$; $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$.

Молярная масса вещества представляет собой отношение его массы к количеству вещества:

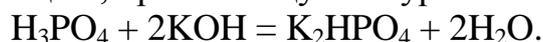
$$M = m / n, \quad (1.6)$$

где m – масса, г; n – количество вещества, моль; M – молярная масса, г/моль.

1.2. Расчеты факторов эквивалентности и эквивалентных масс

По определению (см. п. 1.1.3), эквивалентом может быть как вся молекула (или формульная единица) вещества, так и ее часть. При этом *эквивалент элемента* может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит, а *эквивалент вещества* может изменяться в зависимости от того, в какую реакцию оно вступает.

Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению



В ходе этой реакции ортофосфорная кислота проявляет основность, равную двум (два атома водорода Н в молекуле H_3PO_4 замещаются на атомы калия К). С другой стороны, на взаимодействие с одной молекулой кислоты H_3PO_4 расходуется 2 иона OH^- , следовательно, один ион OH^- потребуется на взаимодействие с $\frac{1}{2}$ молекулы кислоты. Таким образом, эквивалентом кислоты является $\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4$, а эквивалентом щелочи – KOH .

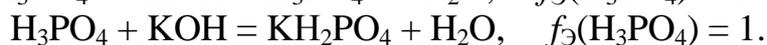
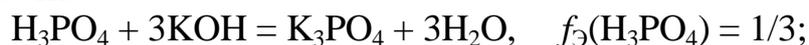
Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется *фактором эквивалентности* ($f_{\text{Э}}$). Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, которая меньше либо равна 1. Формулы расчета фактора эквивалентности приведены в табл. 1.2.

Записывая фактор эквивалентности как коэффициент перед формульной единицей (атомом, молекулой) вещества, можно составить формулу его эквивалента:

$$\text{эквивалент} = f_{\text{Э}} (\text{формульная единица вещества}). \quad (1.7)$$

В примере, рассмотренном выше, фактор эквивалентности для кислоты равен $\frac{1}{2}$, а для щелочи KOH – 1.

В зависимости от соотношения количеств ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и гидроксида калия KOH их взаимодействие может протекать по-другому, при этом кислота будет иметь различные значения фактора эквивалентности:



Эквивалент как частица может быть охарактеризован молярной массой (молярным объемом) и определенным количеством вещества $n_{\text{Э}}$.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{Э}}$) – это масса 1 моля эквивалентов, г/моль. Она равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности:

$$M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{Э}}. \quad (1.8)$$

Таблица 1.2

Расчет фактора эквивалентности

Частица	Фактор эквивалентности	Пример
в реакциях обмена	Элемент $f_{\text{э}} = \frac{1}{B(\text{Э})}, \text{ где}$ $B(\text{Э})$ – валентность элемента	$f_{\text{э}}(\text{Cr})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{3};$ $f_{\text{э}}(\text{Cr})_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{1}{6}$
	Простое вещество $f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}, \text{ где}$ $n(\text{Э})$ – число атомов элемента; $B(\text{Э})$ – валентность элемента	$f_{\text{э}}(\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2;$ $f_{\text{э}}(\text{O}_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4;$ $f_{\text{э}}(\text{O}_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$
	Оксид $f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}, \text{ где}$ $n(\text{Э})$ – число атомов элемента; $B(\text{Э})$ – валентность элемента	$f_{\text{э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6;$ $f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2;$ $f_{\text{э}}(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$
	Кислота $f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{H}^+)},$ где $n(\text{H}^+)$ – число отданных в ходе реакции ионов H^+ (основность кислоты)	$f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (если основность кислоты в реакции равна двум), $f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ (если основность кислоты равна одному)
	Основание $f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{OH}^-)},$ где $n(\text{OH}^-)$ – число отданных в ходе реакции гидроксид-ионов (кислотность основания)	$f_{\text{э}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/2$ (если кислотность основания в реакции равна двум), $f_{\text{э}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1$ (если кислотность основания равна одному)
	Соль $f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})} = \frac{1}{n(\text{A}) \cdot B(\text{A})},$ где $n(\text{Me})$ – число катионов металла; $B(\text{Me})$ – валентность металла; $n(\text{A})$ – число анионов кислотного остатка; $B(\text{A})$ – валентность кислотного остатка	$f_{\text{э}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ (расчет по металлу), или $1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (расчет по аниону)
в ОВР	$f_{\text{э}} = \frac{1}{n_e}, \text{ где}$ n_e – число электронов, участвующих в процессе	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O};$ $f_{\text{э}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$

Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов образующих его составных частей, например:

$$\begin{aligned}M_{\text{Э}}(\text{оксида}) &= M_{\text{Э}}(\text{элемента}) + M_{\text{Э}}(\text{O}); \\M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) &= M_{\text{Э}}(\text{H}) + M_{\text{Э}}(\text{кислотного остатка}), \\M_{\text{Э}}(\text{основания}) &= M_{\text{Э}}(\text{Me}) + M_{\text{Э}}(\text{OH}), \\M_{\text{Э}}(\text{соли}) &= M_{\text{Э}}(\text{Me}) + M_{\text{Э}}(\text{кислотного остатка}).\end{aligned}$$

Газообразные вещества, кроме молярной массы эквивалента, характеризуют молярным объемом эквивалента (другой термин – эквивалентный объем $V_{\text{Э}}$) – это объем, занимаемый молярной массой эквивалента, или объем 1 моля эквивалентов (размерность – $\text{дм}^3/\text{моль}$). При н.у. получаем:

$$V_{\text{Э}}^{\circ} = f_{\text{Э}} \cdot V_m = f_{\text{Э}} \cdot 22,4. \quad (1.9)$$

Эквивалентный объем водорода: $V_{\text{Э}}^{\circ}(\text{H}_2) = 22,4 / 2 = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}$ (объем 1 г газа при н.у.). Эквивалентный объем кислорода (при н.у.): $V_{\text{Э}}^{\circ}(\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Пример

Определить фактор эквивалентности и эквивалент для солей:
а) ZnCl_2 ; б) KHCO_3 ; в) $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$.

Решение

Согласно формулам, приведенным в табл. 1.2:

а) ZnCl_2 (средняя соль):

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Zn}) \cdot B(\text{Zn})} = \frac{1}{n(\text{Cl}) \cdot B(\text{Cl})} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2};$$

поскольку $f_{\text{Э}}(\text{ZnCl}_2) = 1/2$, то эквивалентом ZnCl_2 является $1/2\text{ZnCl}_2$;

б) KHCO_3 (кислая соль):

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{K}) \cdot B(\text{K})} = \frac{1}{n(\text{HCO}_3) \cdot B(\text{HCO}_3)} = \frac{1}{1 \cdot 1} = \frac{1}{1 \cdot 1} = 1;$$

поскольку $f_{\text{Э}}(\text{KHCO}_3) = 1$, то эквивалентом KHCO_3 является частица KHCO_3 ;

в) $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$ (основная соль):

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{MgOH}) \cdot B(\text{MgOH})} = \frac{1}{n(\text{SO}_4) \cdot B(\text{SO}_4)} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2};$$

поскольку $f_{\text{Э}}((\text{MgOH})_2\text{SO}_4) = 1/2$, то эквивалентом этого соединения является $1/2(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$.

Из закона эквивалентов (п. 1.1.3) следует, что *отношение масс (для газов – и объемов) веществ, вступающих в реакцию и (или) образующихся в результате нее, равно отношению молярных масс (молярных объемов) их эквивалентов.*

Для любых двух реагирующих (образующихся) веществ можно записать:

$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}_1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}_2}}; \quad \frac{V_1}{V_{\text{Э}_1}} = \frac{V_2}{V_{\text{Э}_2}}; \quad \frac{m_1}{M_{\text{Э}_1}} = \frac{V_2}{V_{\text{Э}_2}}, \quad (1.10)$$

где m_1 и m_2 – массы реагентов и (или) продуктов реакции, г; $M_{\text{Э}_1}$ и $M_{\text{Э}_2}$ – молярные массы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, г/моль; V_1 и V_2 – объемы газообразных реагентов и (или) продуктов реакции, дм^3 ; $V_{\text{Э}_1}$ и $V_{\text{Э}_2}$ – молярные объемы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

2. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ АТОМАХ

Представления философов Древней Греции (Левкипп, Демокрит, Эпикур) о том, что атом неделим и является наименьшей частицей материи, просуществовали много столетий.

На рубеже XIX и XX вв. были сделаны открытия, указывающие на сложность строения атомов. Из наиболее значимых следует назвать открытия: *законов электролиза* (Майкл Фарадей, 1836 г.), *естественной радиоактивности* (Антуан Беккерель, 1896 г.), *природы α -, β -, γ -излучений* (Эрнест Резерфорд, 1899–1903 гг.), *ядра атомов* (Э. Резерфорд, 1909–1911 гг.), *рентгеновского излучения* (Вильгельм Конрад Рентген, 1895 г.), *фотоэффекта* (Генрих Герц, 1887 г.; Александр Столетов, 1888–1890 гг.), а также открытие *электрона* (Эмиль Вихерт, Джозеф Джон Томсон, 1897 г.) и определение его заряда (Роберт Милликен, 1912 г.). В результате был сделан вывод, что атом представляет собой сложную систему. На основе полученных данных были сформулированы теории строения атомов.

2.1. Модели атома водорода, предложенные Э. Резерфордом и Н. Бором

Первая научная теория строения атома принадлежит Эрнесту Резерфорду (1871–1937 гг.). Он предложил планетарную модель строения атома, в которой атом уподоблен Солнечной системе. В центре атома расположено положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена практически вся его масса. Вокруг ядра по замкнутым орбитам обращаются отрицательно заряженные электроны. Объем ядра составляет примерно 1/10000 от объема всего атома.

По модели Э. Резерфорда, центробежная механическая сила вращающегося электрона уравнивается центростремительной силой электростатического притяжения электрона к ядру:

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{(Ze) \cdot e}{r^2}, \quad (2.1)$$

где m – масса электрона; V – скорость его движения по орбите; r – радиус электронной орбиты; e – заряд электрона; Ze – заряд ядра.

Уравнение Резерфорда (2.1) отражает равенство сил электростатического притяжения электрона к ядру и механической центробежной силы.

К тому времени был исследован атомный спектр водорода, для длин волн линий которого в 1890 г. Иоганном Ридбергом (1854–1919 гг.) была предложена формула

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.2)$$

где $R = 1,1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ (постоянная Ридберга); $n_1 < n_2$ – целые числа.

Выявленная закономерность свидетельствует о *дискретности* энергии, которой может обладать электрон в атоме водорода. Из модели же Э. Резерфорда следовало, что электрон при движении по орбите должен терять энергию *непрерывно*. В целом, атом по предложенной им модели не может быть устойчивым.

В 1913 г. Нильсом Бором (1885–1962 гг.) была предложена более совершенная модель атома водорода. Она базируется на постулатах о том, что на так называемых *стационарных орбитах* электрон вращается без изменения энергии, а переходы с одной стационарной орбиты на другую связаны с получением или потерей кванта. Уравнение Э. Резерфорда Н. Бор дополнил еще одним, согласно которому орбитальный момент количества движения mVr пропорционален номеру орбиты n , и предложил систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{mV^2}{r} &= \frac{(Ze) \cdot e}{r^2}; \\ mVr &= n \frac{h}{2\pi}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $n = 1, 2, 3, 4, \dots; \infty$ – квантовое число (номер орбиты); $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ – постоянная Планка.

Решив систему уравнений (2.3), Н. Бор рассчитал частоты спектра водорода, которые совпали с частотами, определенными экспериментально. Однако теория датского ученого оказалась справедливой только для простейшего атома водорода, она не объясняла причину возникновения химической связи.

Современная теория строения атомов и химической связи основана на представлении о том, что электрон обладает свойствами волны.

2.2. Корпускулярно-волновая двойственность электрона

Для электронов характерны такие явления, как дифракция и интерференция (свойства волн). Следовательно, энергию электрона E можно выразить формулой Планка:

$$E = h\nu, \quad (2.4)$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота колебаний, с^{-1} .

Поскольку электрон обладает массой покоя m и имеет скорость V , сравнимую со скоростью света, то его энергия E может быть представлена уравнением Эйнштейна для частицы:

$$E = m \cdot V^2. \quad (2.5)$$

Оба свойства (волны и частицы) присущи электрону в равной мере, поэтому можно записать, что

$$h\nu = mV^2, \quad (2.6)$$

откуда с учетом $\nu = V/\lambda$ и $mV = p$ получим:

$$\lambda = h/p, \quad (2.7)$$

где p – импульс, λ – длина волны.

Последнее выражение известно как уравнение Луи де Бройля (1892–1987 гг.). Оно отражает *корпускулярно-волновую двойственность* электрона и является одним из основных уравнений квантовой механики.

2.3. Современная теория строения атома

2.3.1. Волновое уравнение Э. Шрёдингера

Современная теория строения атома основывается на волновых представлениях о поведении электронов.

В волновой механике для описания распространения в трехмерном пространстве монохроматической волны с длиной λ применяют уравнение:

$$\nabla^2 \Phi + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Phi = 0, \quad (2.8)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа; Φ – амплитуда.

В 1926 г. австрийский ученый Эрвин Шрёдингер (1887–1961 гг.) модифицировал это уравнение для описания поведения электрона в атоме водорода.

Если вместо Φ ввести волновую функцию ψ («пси»), а вместо λ подставить уравнение Л. де Бройля, получится:

$$\nabla^2\Psi + \frac{4\pi^2}{h} p^2\Psi = 0. \quad (2.9)$$

Полную энергию электрона E , представляющую собой сумму его кинетической энергии $E_{кин} = mV^2/2$ и потенциальной энергии U , выразим через p :

$$E = \frac{m \cdot mV^2}{2m} + U,$$

откуда $p^2 = 2m(E - U)$.

Подобное рассуждение привело Э. Шрёдингера к фундаментальному *волновому уравнению*, являющемуся теоретической основой современной теории строения атомов и химической связи:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (2.10)$$

При решении этого уравнения определяют запас энергии электрона и подбирают вид волновой функции ψ , который этому запасу энергии соответствует.

Физический смысл волновой функции ψ состоит в том, что $|\Psi\Psi^*|$ является плотностью вероятности обнаружения электрона в части пространства объемом ΔV вокруг ядра. Вероятность W обнаружения электрона в этой части пространства можно рассчитать по уравнению

$$W = |\Psi\Psi^*| \Delta V. \quad (2.11)$$

2.3.2. Квантовые числа

Вид волновой функции зависит от набора целочисленных параметров, называемых квантовыми числами: n , l , m_l . Вероятность нахождения электрона по мере удаления от ядра для простейшего случая ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$) показана на рис. 2.1.

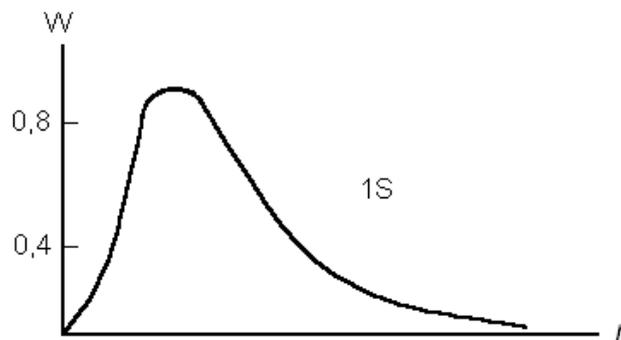


Рис. 2.1. Зависимость вероятности обнаружения электрона от расстояния до ядра

Поскольку кривая асимптотически приближается к оси r , то нет возможности определить форму и размеры области, в которой находится электрон. Ограничение вероятности (например, величиной 0,9) позволяет точно установить размеры и форму части пространства, в которой электрон может быть обнаружен. В результате такого рассуждения приходим к новому понятию – орбиталь. **Орбиталь** – это часть пространства определенной формы и размеров, в которой электрон обнаруживается с заданной вероятностью (обычно 0,9).

Графику, представленному на рис. 2.1, соответствует s -орбиталь сферической формы. Расчет по уравнению Шрёдингера позволяет получить графики распределения вероятности обнаружения электрона в околоядерном пространстве и определить форму и размеры орбиталей для других значений квантовых чисел n и l . Они представлены на рис. 2.2 и 2.3.

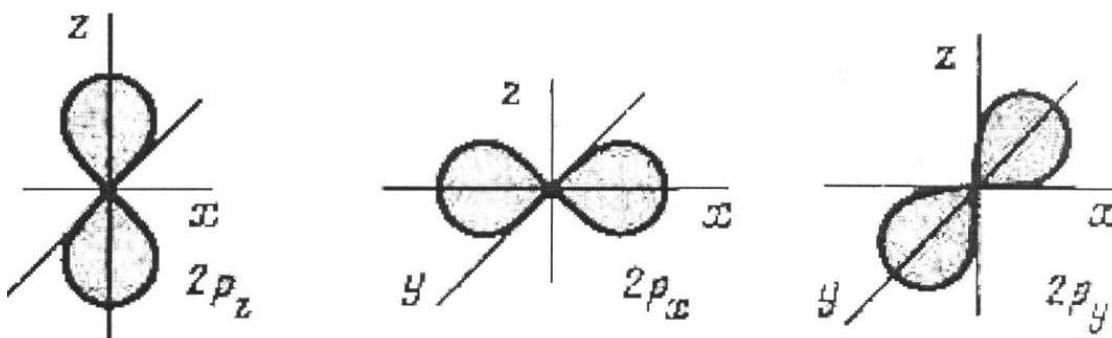


Рис. 2.2. Форма и ориентация в пространстве p -орбиталей, соответствующие значениям квантовых чисел $n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, 1$

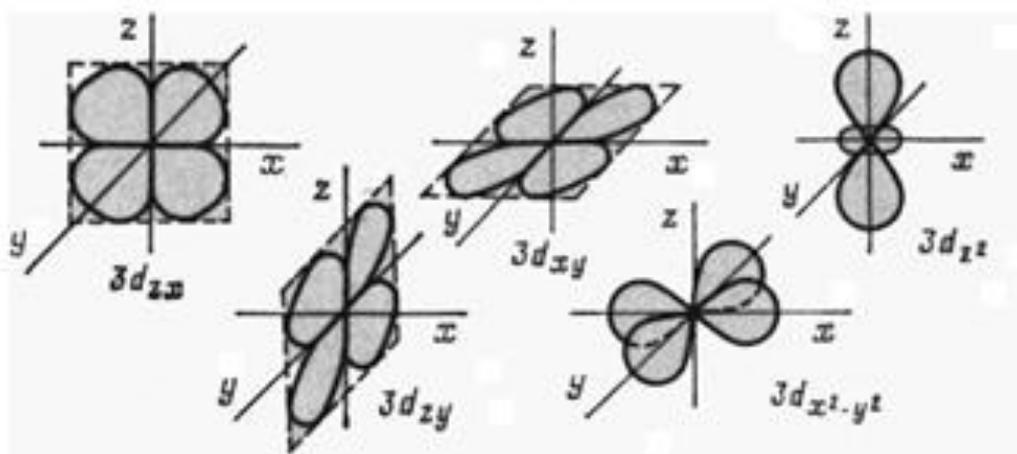


Рис. 2.3. Форма и ориентация в пространстве d -орбиталей, соответствующие значениям квантовых чисел $n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

Обсудим подробнее, какие значения принимают квантовые числа и что эти числа определяют.

Главное квантовое число n принимает значения 1, 2, 3, ..., ∞ . Оно характеризует уровень энергии электрона и определяет размер орбитали.

Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения: от 0 до $(n - 1)$. Это число позволяет рассчитать орбитальный механический момент M импульса:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.12)$$

Другими словами, оно характеризует подуровень энергии электрона в пределах уровня и определяет форму орбитали: $l = 0$ – s -орбиталь, $l = 1$ – p -орбиталь, $l = 2$ – d -орбиталь, $l = 3$ – f -орбиталь.

Магнитное квантовое число m_l определяет проекцию орбитального момента импульса на выбранное направление (ось z):

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m_l. \quad (2.13)$$

Можно сказать, что оно характеризует энергетическое состояние электрона в пределах подуровня. Третье квантовое число принимает все отрицательные и положительные целочисленные значения (включая 0) в пределах от $-l$ до $+l$:

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l \text{ или } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \pm l.$$

Каждому значению m_l соответствует определенная ориентация орбитали в пространстве (см. рис. 2.2 и 2.3).

Для наглядности распределения электронов по энергетическим состояниям каждому значению m_l (т. е. каждому энергетическому состоянию) на диаграммах соответствует одна квантовая ячейка, обычно изображаемая в виде квадрата.

Анализ тонкой структуры атомных спектров показал, что все линии в спектре представляют собой дуплет (являются двойными). Следовательно, в одном и том же энергетическом состоянии могут находиться 2 электрона. Для отражения этого явления введено 4-е квантовое число – спиновое (m_s), которое принимает одно из двух значений: $-1/2$ или $+1/2$ ($m_s = \pm 1/2$). Причиной различия двух электронов в одном и том же энергетическом состоянии считается их вращение вокруг собственной оси в двух взаимно противоположных направлениях.

Спином называют проекцию собственного магнитного момента электрона на ось в выбранном направлении.

2.3.3. Принципы поведения электронов в атоме

Важнейшей чертой поведения электрона как микрочастицы является невозможность одновременно точного определения его координат и импульса. Принцип неопределенности, сформулированный в 1927 г.

Вернером Гейзенбергом (1901–1976 гг.), может быть выражен неравенством:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h, \quad (2.14)$$

где Δp_x – неопределенность проекции механического момента по оси x ; Δx – неопределенность координаты по направлению x .

Аналогичные неравенства справедливы для направлений y и z . Из неравенства следует, что чем точнее известна координата частицы, тем с большей ошибкой определяется ее импульс.

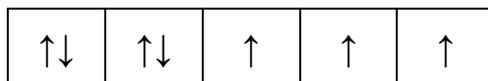
Наиболее важным для понимания поведения электрона является *принцип минимума энергии: при заполнении атомных орбиталей электроны принимают состояния с наименьшей энергией из возможных.* Если предположить, что электрон имеет состояние с большей энергией, чем минимальная, то его называют возбужденным. Такой электрон способен за весьма короткий период (10^{-8} с) избавиться от избытка энергии и вернуться в основное состояние с минимальной энергией.

Принцип Паули: в атоме не может быть даже двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Согласно этому принципу, в одном состоянии (в одной квантовой ячейке) может быть не более двух электронов, причем их спин должен быть различным. Несоблюдение этого положения привело бы к нарушению принципа минимума энергии, поскольку вследствие взаимного отталкивания два электрона с одинаковым спином в одном и том же состоянии должны иметь значительный избыток энергии. Принцип Паули определяет максимальную емкость подуровней: s^2, p^6, d^{10}, f^{14} .

Четвертым принципом считается *правило Хунда.* Его суть сводится к тому, что *при заполнении электронами орбиталей данного подуровня суммарный спин по абсолютной величине должен быть максимальным:*

$$\left| \sum_i (m_s)_i \right| = \max.$$

Например, при заполнении d -подуровня 7 электронами вариант правильной конфигурации может иметь вид



Этой конфигурации соответствует максимальное абсолютное значение суммы m_s , равное 3/2. Согласно правилу Хунда, *половинное или полное заполнение подуровня считается энергетически выгодным.*

3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей

По мере увеличения порядкового номера элемента возрастает число электронов. Их распределение по атомным орбиталям подчиняется принципу минимума энергии. Эту последовательность отражает формула Сиборга:

$$ns^2 \rightarrow (n-1)d^1 \rightarrow (n-2)f^{14} \rightarrow (n-1)d^{2 \rightarrow 10} \rightarrow np^6.$$

Чтобы правильно использовать формулу, необходимо усвоить, какие значения может принимать орбитальное квантовое число l в зависимости от значения главного квантового числа n . Вспомним, что максимальное значение l не может превышать $(n - 1)$. При использовании формулы записывают каждую возможную орбиталь, двигаясь по формуле слева направо и последовательно увеличивая значение n для каждого нового электронного слоя. Следует иметь в виду, что для элементов коротких периодов некоторые члены формулы просто теряют смысл и их пропускают (например, при $n = 1$ возможно только одно значение ($l = 0$), следовательно, на 1-м уровне существует только s -подуровень). Например, для элемента хассий Hs с количеством электронов $Z = 108$ полная электронная формула имеет вид

$$\begin{aligned} &1s^2 \\ &2s^2 2p^6 \\ &3s^2 3p^6 \\ &4s^2 3d^{10} 4p^6 \\ &5s^2 4d^{10} 5p^6 \\ &6s^2 5d^1 4f^{14} 5d^{2 \rightarrow 10} 6p^6 \\ &7s^2 6d^1 5f^{14} 6d^{2 \rightarrow 10} 7p^6 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Электронное строение атомов *соответствует структуре периодической системы*, а точнее – определяет ее структуру.

3.2. Периодический закон Д.И. Менделеева

Открытый Д.И. Менделеевым в 1869 г. важнейший закон естествознания первоначально имел такую формулировку: *свойства простых тел, формы и свойства соединений элементов находятся в*

периодической зависимости от величины их атомного веса. В то время было известно только 63 элемента и не было более надежной количественной меры для их систематизации, чем атомный вес, который не мог раскрыть *причину* периодичности свойств элементов.

Современная формулировка периодического закона появилась после открытия в 1913 г. английским физиком Генри Мозли (1887–1915 гг.) закона, отражающего зависимость частоты характеристических линий рентгеновского спектра металлов от положения элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева:

$$\nu = R(Z - B)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.2)$$

где ν – волновое число линии спектра; R – постоянная Ридберга; Z – порядковый номер элемента; B – константа экранирования; n_1, n_2 – целые числа.

Обычно эту зависимость выражают более кратко:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - B). \quad (3.3)$$

Формулировка закона Мозли: корень квадратный из частоты характеристического рентгеновского излучения является линейной функцией порядкового номера элемента. Этот закон позволил сделать вывод, что порядковый номер элемента имеет физический смысл.

Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева: *химические свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента, равного заряду ядра.*

Причина периодичности свойств элементов заключается в том, что в соответствии с приведенной последовательностью заполнения атомных орбиталей электронами по мере увеличения заряда ядра происходит периодическое повторение строения внешних электронных оболочек, определяющих химические свойства элементов.

3.3. Структура периодической системы химических элементов

Система химических элементов представляет собой *табличное выражение периодического закона* (см. прилож., табл. П9). Ее структура соответствует строению электронных оболочек атомов.

Элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Элементу в системе соответствует порядковый номер, совпадающий с зарядом ядра и количеством электронов в оболочке атома. Каждый элемент занимает отдельную клетку в таблице. Относительная атомная масса элемента – среднее арифметическое значение относительных атомных масс всех его

изотопов (атомов элемента, в ядрах которых содержится разное число нейтронов).

Группу составляют элементы с одинаковым числом валентных электронов и, как следствие, с одинаковой максимальной валентностью в оксидах. По этому признаку Д.И. Менделеев поместил в одну группу две подгруппы элементов из разных, как позже выяснилось, семейств.

Валентными называются электроны, участвующие в образовании химических связей. Как правило, валентными являются все электроны внешнего энергетического уровня и тех подуровней предвнешних уровней, которые не заполнены.

Подгруппа – содержит элементы с однотипной конфигурацией валентных электронов. Подгруппы элементов, у которых заполняются электронами внешние уровни, считают *главными*, а предвнешние – *побочными*. В состав главных подгрупп входят *s*- и *p*-элементы, а побочных – *d*- и *f*-элементы. Именно в пределах подгрупп наблюдается наибольшее сходство химических свойств элементов.

Период составляют элементы с последовательно возрастающим зарядом ядра и одинаковым максимальным значением главного квантового числа. В первом периоде всего 2 элемента, во втором и третьем – по 8, в четвертом и пятом – по 18, в шестом и седьмом – по 32 (см. формулу (3.1)).

Ряд – часть периода, выделенная таким образом, чтобы в одной группе оказались элементы равной максимальной валентности в оксидах или соединениях с водородом. Сказанное относится к так называемой короткопериодной таблице, предложенной Д.И. Менделеевым.

Семейство составляют элементы, у которых происходит заполнение электронами *одинакового типа подуровней*. Существуют *s*-, *p*-, *d*- и *f*-семейства элементов, которые в таблицах обычно изображают определенными цветами. В кратких обзорах химических свойств элементов чаще всего используют вариант их рассмотрения по семействам.

3.4. Периодичность изменения свойств элементов

Периодичность проявляется при анализе многочисленных физических параметров простых и сложных соединений и их химических свойств. Важнейшими характеристиками атомов являются радиус атома и электроотрицательность. Рассмотрим их зависимость от порядкового номера элемента.

В подгруппе по мере роста заряда ядра Z радиус атома r возрастает, поскольку наблюдается увеличение количества электронных слоев и размера орбиталей. Обсудим основные факторы, влияющие на величину r по мере увеличения Z в пределах периода. Прежде всего, следует оценить влияние электростатической силы Кулона:

$$F = K \frac{(Z \cdot \bar{e}) \cdot \bar{e}}{r^2}. \quad (3.4)$$

Например, для элементов второго периода при переходе от лития Li к фтору F сила притяжения внешнего электрона к ядру увеличивается, поскольку для лития $Z = 3$, а для фтора $Z = 9$. Таким образом, в периодах по мере роста Z отмечается тенденция к уменьшению r . Рассмотренная тенденция осложнена эффектом проникновения электрона к ядру (электроны внешних энергетических уровней часть времени проводят в непосредственной близости от ядра) и эффектом экранирования (внутренние электронные слои ослабляют притяжение внешних электронов к ядру). Рис. 3.1 иллюстрирует изменение радиуса атома по мере увеличения порядкового номера элемента.

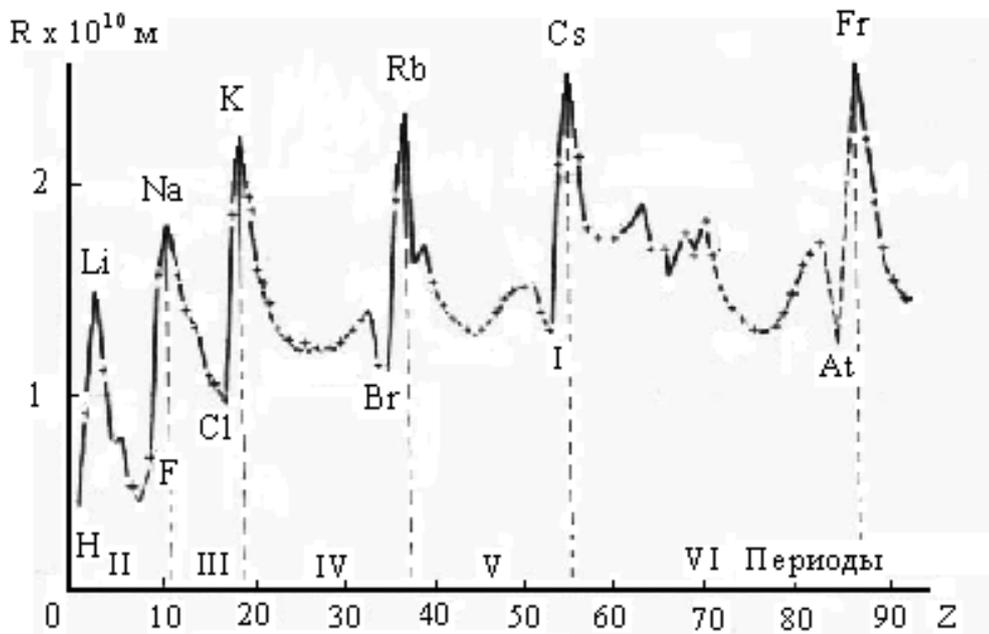
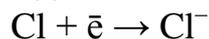


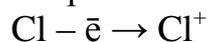
Рис. 3.1. Изменение радиуса атомов в периодах

Электроотрицательность (χ) является важнейшей характеристикой, позволяющей сравнивать химическую активность элементов и обсуждать характер химической связи в соединениях.

Рассмотрим энергетические эффекты, связанные с потерей и приобретением электронов свободными атомами. Например, процессу



соответствует положительный энергетический эффект, называемый *сродством к электрону* (J), а на отрыв электрона от свободного атома



затрачивается *энергия ионизации* ($E_{\text{ион}}$). Для характеристики элемента используют усредненную величину – *электроотрицательность* (χ):

$$\chi = (J + E_{\text{ион}}) / 2. \quad (3.5)$$

4.1. Ионная связь

В 1915 г. немецкий ученый Альбрехт Коссель (1853–1927 гг.) предложил считать, что химическая связь носит ионный характер. Такая (*ионная*) связь образуется между атомами, значительно отличающимися по величине электроотрицательности. Например, при образовании хлорида натрия NaCl атом натрия Na (относительная величина $\chi = 1$) передает внешний электрон атому хлора Cl ($\chi = 3$). При этом каждый из взаимодействующих атомов, превращаясь в ион, приобретает устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию внешнего уровня, характерную для благородных газов:

Na	+	Cl	→	Na ⁺	Cl ⁻
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$		$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Рассмотрим равновесие сил притяжения и отталкивания между двумя ионами. Энергия кулоновского притяжения E_{np} подчиняется закону

$$E_{np} = k \frac{q_1 q_2}{r} \quad (4.2)$$

и является отрицательной величиной.

На очень близких расстояниях действуют мощные положительные силы отталкивания одноименно заряженных электронных оболочек и ядер ионов. Для энергии отталкивания E_{om} справедлива зависимость:

$$E_{om} = B e^{\frac{-r}{0,35}}, \quad (4.3)$$

где B – константа экранирования.

Графики функций (4.2), (4.3) и их суммы приведены на рис. 4.1. Наличие минимума на суммарной кривой свидетельствует об устойчивом равновесии и выигрыше энергии, являющемся причиной образования ионной связи.

Свойства ионной связи:

не имеет направленности;

нет насыщаемости (ион способен взаимодействовать с неограниченным количеством соседних ионов);

поляризуемость электронных оболочек ионов (их деформация под воздействием поля соседнего иона) приводит к упрочнению связи.

Поляризующее действие тем больше, чем меньше радиус иона и выше его заряд; кроме того, ионы с восемнадцатилэлектронной оболочкой – более сильные поляризаторы, чем с восьмиэлектронной. Поляризуемость ионов уменьшается по мере уменьшения радиуса в пределах данной подгруппы (например, в рядах Γ^- , Br^- , Cl^- , F^- ; Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+). Этим явлением объясняется, например, различная растворимость в воде хлорида

натрия NaCl и хлорида серебра AgCl. Ион Ag^+ имеет радиус, сравнимый с ионом Na^+ , но значительно сильнее поляризует противоион Cl^- , поскольку имеет на внешнем слое 18 электронов. В результате межъядерное расстояние между ионами серебра и хлора оказывается меньше, а прочность химической связи выше, при этом существенную роль начинает играть ковалентное взаимодействие. В результате растворимость хлорида серебра в воде существенно ниже растворимости хлорида натрия.

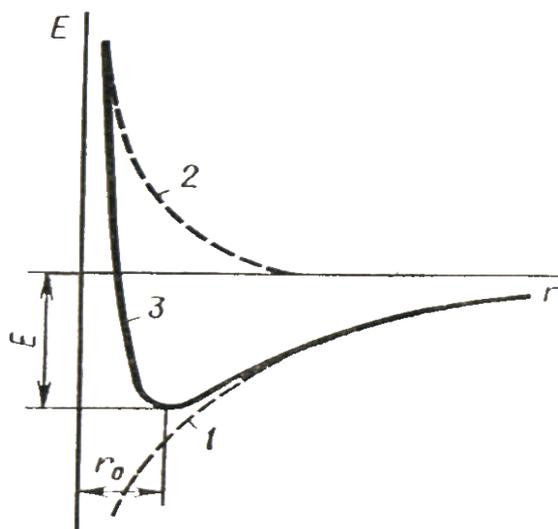
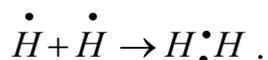


Рис. 4.1. Зависимость энергии притяжения, отталкивания и их суммы от расстояния между двумя ионами: 1 – энергия притяжения (уравнение (4.2)); 2 – энергия отталкивания (уравнение (4.3)); 3 – суммарная энергия взаимодействия ионов

Приведенное рассуждение показывает, что чисто ионное электростатическое взаимодействие не полностью объясняет механизм образования химической связи. Например, для фторида и бромида лития степень ионности химической связи оценивается в 90 и 60 % соответственно. Для молекул, в состав которых входят элементы с близкой или равной величиной относительной электроотрицательности, ионный характер химической связи предположить невозможно.

4.2. Ковалентная связь

Идею другого механизма образования химической связи (ковалентной) высказал в 1916 г. американский ученый Гилберт Льюис (1875–1946 гг.) – связь образуется путем формирования общей электронной пары между атомами:



Теорию ковалентной связи разработали в 1927 г. немецкие ученые Вальтер Гайтлер (Гейтлер) (1904–1981 гг.) и Фриц Лондон (1900–1954 гг.), решив уравнение Шрёдингера для молекулы (точнее, молекулярного иона) водорода. Было получено два решения: для случаев, когда спин электронов в общей паре имеет одинаковый знак (этой ситуации соответствует антисимметричная волновая функция $\Psi_{a.s.}$) и противоположный знак (симметричная волновая функция Ψ_s). Первому решению соответствует отталкивание, т. е. отсутствие химической связи (верхняя кривая на рис. 4.2). Второму – наличие минимума энергии, обуславливающего химическую связь (нижняя кривая на рис. 4.2). Анализ вероятности обнаружения электрона вблизи ядер молекулы водорода показал, что симметричной волновой функции Ψ_s соответствует увеличение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов, а антисимметричной волновой функции $\Psi_{a.s.}$ – уменьшение.

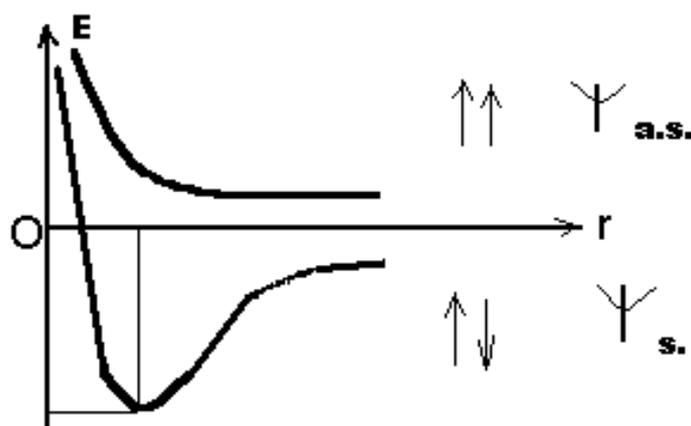


Рис. 4.2. Энергия взаимодействия атомов водорода в случае совпадающих и противоположных спинов электронов

Ковалентную связь описывают двумя существенно отличающимися методами – валентных связей и молекулярных орбиталей.

Положения метода валентных связей:

единичную связь образует общая пара электронов с противоположными спинами:

связь формируется по направлению максимального перекрывания атомных орбиталей;

повышение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов приводит к уменьшению потенциальной энергии системы атомов;

внутренние электроны не изменяют своего состояния при образовании связи.

4.2.1. Типы ковалентной связи

Перекрытие атомных орбиталей по прямой, соединяющей ядра, приводит к образованию σ -связи. Этот тип связи возможен между атомными орбиталями любого вида: s - s , s - p , s - d , p - p , p - d , d - d . Некоторые варианты σ -связи изображены на рис. 4.3.

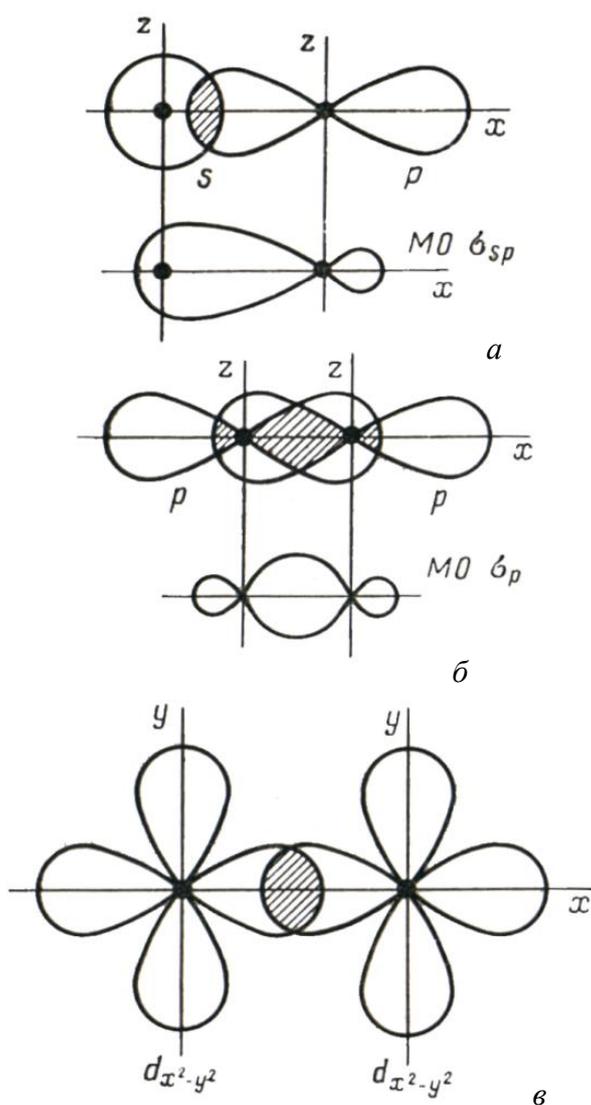
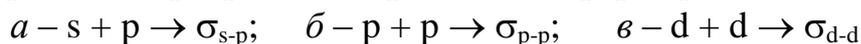


Рис. 4.3. Варианты перекрытия орбиталей и формирования σ -связи:



π -Связь формируется атомными p - и d -орбиталями. Максимум перекрытия атомных орбиталей в этом случае лежит на перпендикуляре к прямой, соединяющей ядра атомов. Варианты π -связи представлены на рис. 4.4.

d -Орбитали могут образовать δ -связь путем перекрытия всех 4 «лепестков» с одинаковым знаком волновой функции.

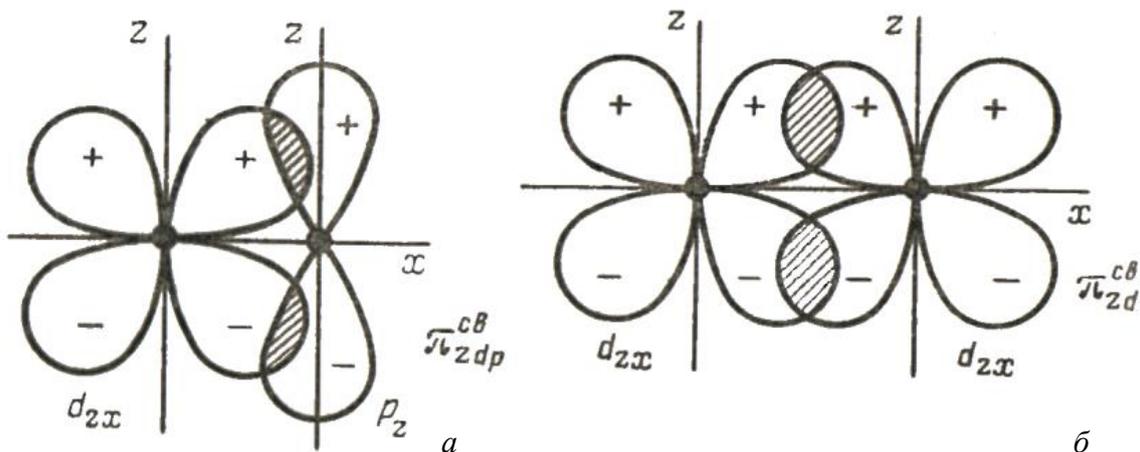


Рис. 4.4. Формирование π -связи при перекрывании орбиталей:
 $a - d+p$; $b - d+d$

4.2.2. Свойства ковалентной связи

Следует назвать три основных свойства:

насыщаемость – отражает ограниченную количественную возможность каждого атома формировать ковалентные связи. Одна орбиталь атома участвует в образовании только одной связи;

прочность – степень перекрывания атомных орбиталей зависит от их типа и размера (чем выше степень перекрывания, тем прочнее связь). Для орбиталей одного уровня энергия связи уменьшается в ряду

$$E_{\sigma} > E_{\pi} \gg E_{\delta};$$

кроме того, $E_{\sigma_{p-p}} = 3E_{\sigma_{s-s}}$ и $E_{\sigma_{s-p}} = \sqrt{3}E_{\sigma_{s-s}}$;

полярность – общая пара электронов смещается к более электроотрицательному атому, что приводит к возникновению дипольного момента связи μ :

$$\mu = \delta \cdot l, \tag{4.4}$$

где δ – величина заряда, возникшего за счет смещения общей пары электронов; l – расстояние между центрами образовавшихся за счет смещения отрицательного и положительного зарядов (рис. 4.5).

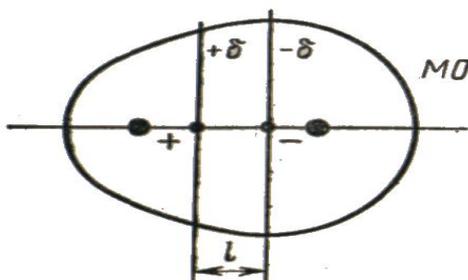


Рис. 4.5. Возникновение дипольного момента полярной молекулы

Единица измерения дипольных моментов – дебай (1 дебай равен $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов связей. Симметричная молекула, содержащая одинаковые полярные связи, в целом будет неполярной (BeCl_2 , BCl_3 , CH_4 , CO_2). Дипольный момент может увеличиваться за счет дополнительной поляризации связи в поле действия заряженных частиц.

4.2.3. Теория гибридизации атомных орбиталей

Структуру молекул в методе валентных связей объясняет теория гибридизации. Этот термин обозначает процесс взаимодействия орбиталей разного типа, в результате которого выравнивается их энергия, форма орбиталей становится одинаковой, а углы между ними – равными.

Рассмотрим строение молекулы BeCl_2 , обе связи которой согласно спектральным данным равноценны. Электронная конфигурация атома бериллия Be в основном состоянии ($2s^2 2p^0$) не позволяет образовать две ковалентные связи. При образовании молекулы BeCl_2 атом бериллия переходит в возбужденное состояние – $2s^1 2p^1$. Этого, однако, недостаточно для образования двух равноценных связей. Образованию σ -связей с p -орбиталями атомов хлора Cl предшествует гибридизация s - и p -орбиталей атома бериллия Be – sp -гибридизация, часто обозначаемая символом q^2 (рис. 4.6). Образующиеся две sp -гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом 180° друг к другу.

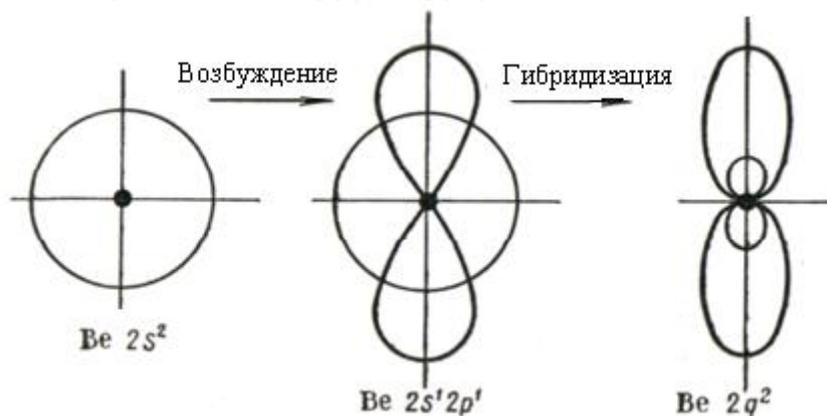


Рис. 4.6. Гибридизация орбиталей атома бериллия Be

Рассмотренный выше процесс модификации атомных орбиталей при формировании связей в несколько более сложных вариантах (для соединений BCl_3 и CH_4) представлен на рис. 4.7.

Для четырех орбиталей атома углерода C возможны все варианты гибридизации: sp^3 , $(sp^2 + p)$ и $(sp + p + p)$. Первый из них реализуется в предельных соединениях. Второй позволяет формировать двойные связи

(σ -связь за счет гибридной орбитали и π -связь за счет p -орбитали, не подвергшейся гибридизации) и встречается в молекулах алкенов. Третий вид (sp -гибридизация) реализуется в молекулах алкинов, где оставшиеся неизменными две p -орбитали формируют две π -связи в дополнение к σ -связи, образуемой гибридной орбиталью.

Возможны более сложные варианты. Например, для Fe^{3+} в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ наблюдается d^2sp^3 -гибридизация. В последнем примере ковалентная σ -связь между ионом железа Fe^{2+} и группой CN^- образуется за счет пары электронов цианид-иона и свободной орбитали иона железа. Этот способ формирования ковалентной связи называется донорно-акцепторным.

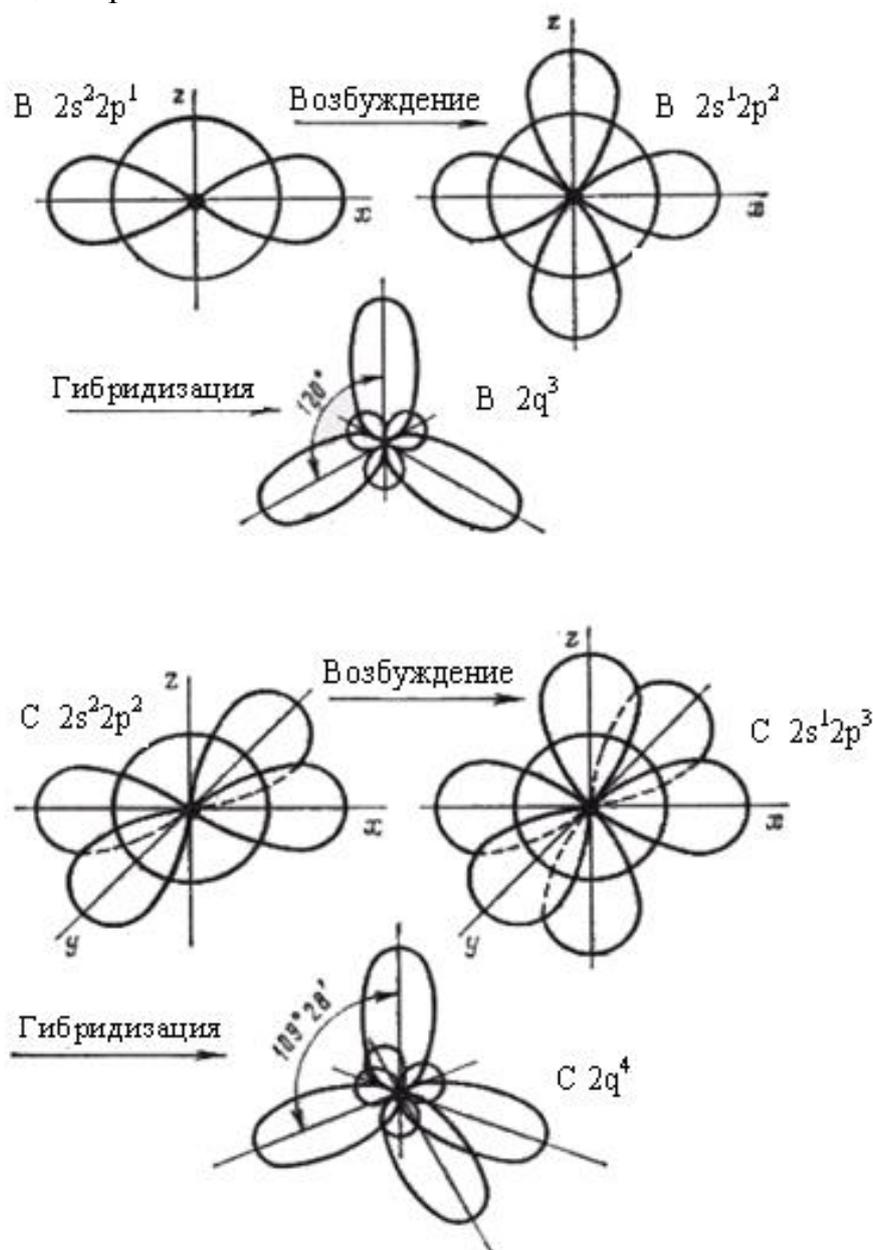


Рис. 4.7. Гибридизация орбиталей атомов бора В и углерода С при образовании молекул их соединений

4.2.4. Метод молекулярных орбиталей

Согласно методу молекулярных орбиталей, при формировании молекулы все атомные орбитали (s , p , d , f) преобразуются в новые молекулярные (σ , π , δ , φ). Последние могут быть как связывающими (с энергией меньшей, чем у исходных атомных), так и разрыхляющими (σ^* , π^* , δ^* , φ^* ; им соответствует энергия большая, чем у исходных атомных орбиталей). Волновые функции, соответствующие молекулярным орбиталям $\Psi_{св}$ и $\Psi_{разр}$, можно рассматривать как линейную комбинацию одноволновых функций атомных орбиталей Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Psi_{св} = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2; \quad (4.5)$$

$$\Psi_{разр} = C_1 \Psi_1 - C_2 \Psi_2, \quad (4.6)$$

где C_1 и C_2 – коэффициенты.

В отличие от атомных, молекулярные орбитали имеют два центра. Правила и принципы, которым подчиняются электроны на атомных орбиталях (принцип минимума энергии, принцип Паули, правило Хунда), справедливы и для молекулярных орбиталей.

Связывающие молекулярные орбитали имеют повышенную электронную плотность в области между ядрами атомов, а разрыхляющие характеризуются отсутствием такой области. Формы связывающей и разрыхляющей π -орбиталей, образующихся за счет атомных p -орбиталей, представлены на рис. 4.8 и 4.9.

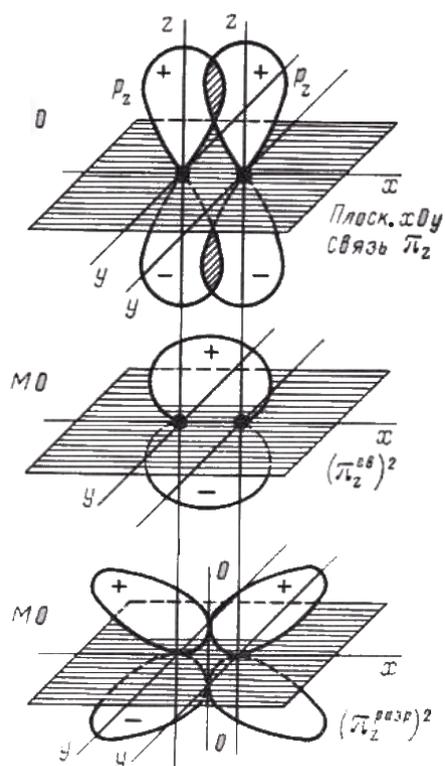


Рис. 4.8. Образование молекулярных π -орбиталей при перекрывании атомных p -орбиталей

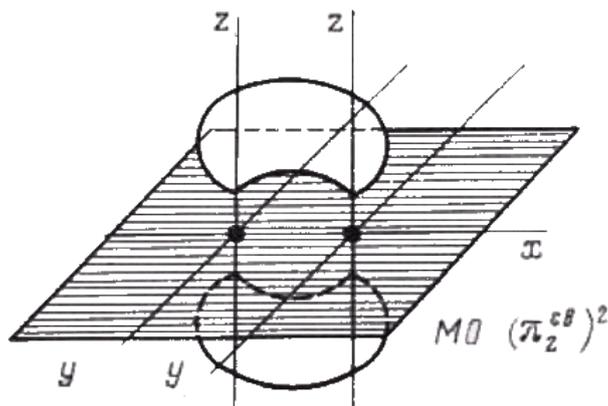


Рис. 4.9. Другой вариант изображения связывающей π -орбитали

Последовательность заполнения электронами молекулярных орбиталей соответствует принципу минимума энергии. Ее можно представить в виде ряда

$$\sigma_{1s} \rightarrow \sigma_{1s}^* \rightarrow \sigma_{2s} \rightarrow \sigma_{2s}^* \rightarrow \sigma_{2p,x} \rightarrow \pi_{2p,y} = \pi_{2p,z} \rightarrow \pi_{2p,y}^* = \pi_{2p,z}^* \rightarrow \sigma_{2p,x}^*$$

Этот ряд возрастания энергии молекулярных орбиталей отражает диаграмма, представленная на рис. 4.10.

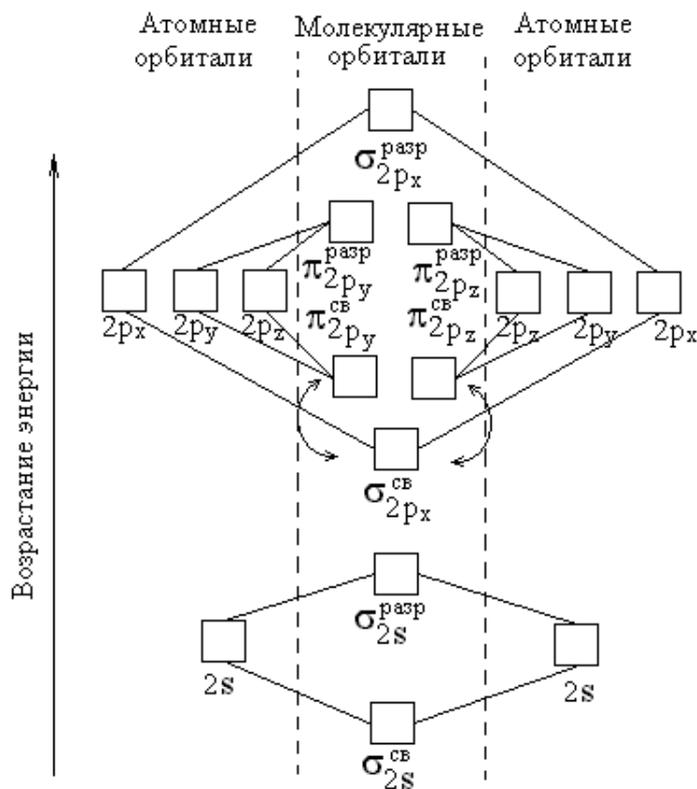


Рис. 4.10. Диаграмма молекулярных орбиталей, образующихся за счет атомных орбиталей второго энергетического уровня

Составим энергетическую диаграмму для молекулярных орбиталей молекулы азота N_2 . Электронная конфигурация атома азота – $1s^2 2s^2 2p^3$. За счет s -орбиталей 1-го и 2-го энергетических уровней формируются по одной связывающей и по одной разрыхляющей σ -орбитали соответственно, что в целом дает нулевой вклад в энергию связи молекулы (рис. 4.11; более распространенные в литературе обозначения орбиталей «квадратики» заменены окружностями; изображены только те молекулярные орбитали, которые формируются за счет атомных орбиталей 2-го уровня). Шесть атомных p -орбиталей двух атомов азота способны формировать связывающие одну молекулярную σ -орбиталь, две π -орбитали и такие же разрыхляющие.

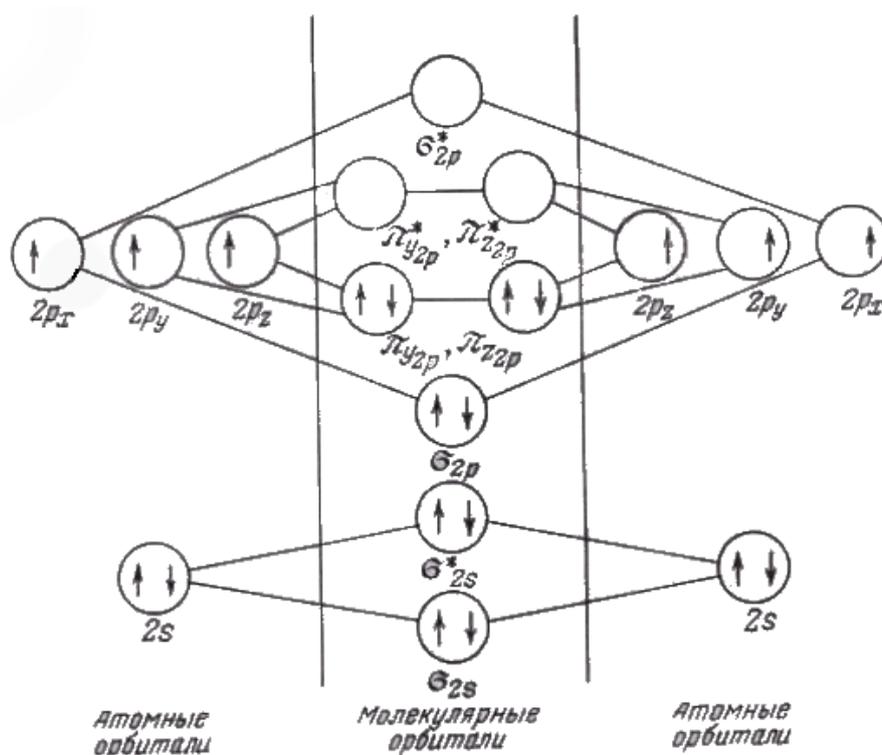


Рис. 4.11. Энергетическая диаграмма молекулы азота N_2

Кратность ковалентной связи в методе молекулярных орбиталей соответствует разности между количеством пар электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих орбиталях. В молекуле N_2 кратность связи равна трем.

4.3. Металлическая связь

Валентные электроны атомов металлов удалены от ядер и слабо ими удерживаются, поскольку металлы имеют низкую электроотрицательность. Сближение таких атомов приводит к перекрытию внешних

орбиталей и снижению потенциальной энергии системы атомов (рис. 4.12). При этом валентные электроны теряют принадлежность к конкретному атому; притяжение ядер соседних атомов для этих электронов сравнимо по величине. Таким образом, валентные электроны свободно перемещаются по всему кристаллу металла (их называют делокализованными).

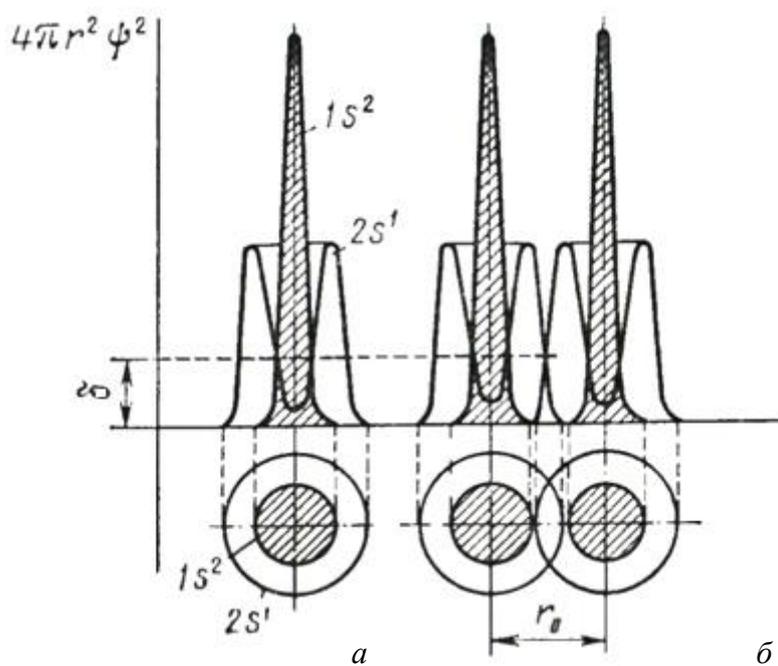


Рис. 4.12. Зависимость вероятности обнаружения электрона от расстояния до ядра: *a* – в атоме лития Li; *б* – в кристалле лития Li

Особенности физических свойств металлов и сплавов (электропроводность, теплопроводность, пластичность) обусловлены спецификой металлической химической связи. При механических воздействиях металлы проявляют пластичность. На рис. 4.13 показана простейшая схема кристаллической структуры металла: крупные кружки с положительным зарядом – «остовы» атомов, маленькие черные кружки – делокализованные электроны («электронный газ»). При пластической деформации под нагрузкой происходит смещение слоев, но не разрываются связи между ними. Металлическая связь отличается от ковалентной также по прочности: ее энергия в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи.

Твердые и жидкие системы из двух или более индивидуальных металлов называют *сплавами*. В сплавах могут присутствовать в небольших количествах и некоторые неметаллы (углерод, сера, кремний). Распространенным методом получения сплавов является совместное нагревание их составных частей до полного расплавления смеси. Однако некоторые металлы не сплавляются друг с другом в любых отношениях. Металлические сплавы классифицируются на: *твердые растворы внедрения* (часть межузельных полостей решетки занята атомами другого

элемента, например, атомы углерода С замещают атомы железа Fe в чугунах и сталях); *твердые растворы замещения* (часть атомов основного вещества заменена на атомы примесного элемента, например оловянный припой (64 части олова Sn и 36 частей свинца Pb)); *смеси индивидуальных кристаллов металлов*; *смеси кристаллов интерметаллических соединений* (сплавляемые металлы образуют химические соединения, например, в бронзе присутствует соединение Cu_3Sn).

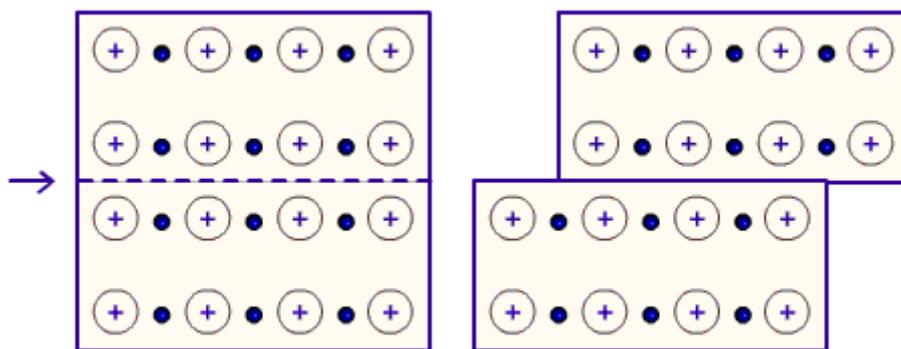


Рис. 4.13. Схема сдвига слоев в кристалле металла под нагрузкой

4.4. Межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие

Полярные молекулы в результате действия электростатических сил взаимно ориентированы в пространстве. При этом они образуют ассоциаты, в составе которых обладают меньшей потенциальной энергией, чем в свободном состоянии. Этот тип взаимодействия называется *ориентационным*.

Полярные молекулы при сближении и определенной взаимной ориентации способны вызывать образование диполей у неполярных молекул. Такое взаимодействие называют *индукционным*. Оно также приводит к образованию более или менее устойчивых ассоциатов.

В неполярных молекулах возможно образование мгновенных диполей вследствие их внутренних колебаний. Такие диполи при определенной взаимной ориентации остаются достаточно стабильными некоторое время, что также приводит к формированию молекулярных ассоциатов. Этот тип взаимодействия называют *дисперсионным*.

Рассмотренные выше силы межмолекулярного взаимодействия называют силами Ван-дер-Ваальса. Их энергия в тысячи раз ниже обычного уровня энергии химической связи в молекулах, но они существенно влияют на свойства соединений.

Наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие наблюдается в случае водородных соединений элементов с высокой электроотрицательностью (фтороводород HF, аммиак NH_3 , вода H_2O и др.). Такие молекулы

имеют значительный дипольный момент и образуют друг с другом достаточно прочную химическую связь ориентационного типа, которая получила название *водородной связи*. Наиболее сильные водородные связи образуются с участием атомов фтора. В симметричном ионе $[F-H-F]^-$ энергия водородной связи равна 155 кДж/моль и сопоставима с энергией ковалентной связи. Энергия водородной связи между молекулами воды уже заметно меньше (25 кДж/моль). Современные исследования показывают, что водородная связь может быть частично ковалентной. Это означает, что при ее формировании происходит обобществление электронов атома водорода H и второго образующего связь атома. В научной литературе предложено новое определение этой связи: *водородная связь* – это *взаимодействие* между атомом водорода в молекуле или атомной группе X-H, где X является более электроотрицательным атомом, чем водород H, и атомом или группой атомов в той же или другой молекуле, у которого существуют признаки формирования ковалентной связи.

Вследствие водородных связей возникает ассоциация одинаковых или разнородных молекул в разнообразные агрегаты-комплексы, или H-комплексы, которые при обычных условиях находятся в быстро устанавливаемом равновесии. При этом возникают как бинарные комплексы (циклические димеры), так и большие образования – цепи, кольца, спирали (например, молекулы ДНК), плоские и пространственные сетки связанных молекул.

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды (рис. 4.14). Трехатомная молекула воды H_2O может образовать четыре водородные связи. В их образовании принимают участие оба атома водорода, причем атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, образует две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды.

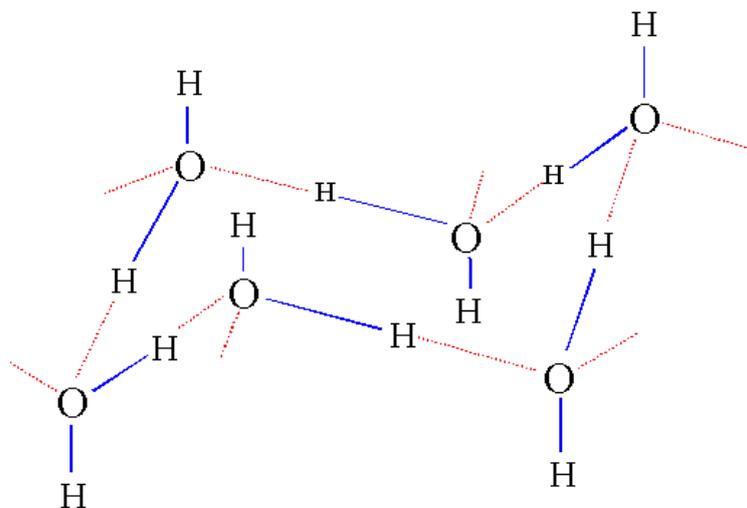


Рис. 4.14. Схема образования ассоциатов молекул воды H_2O за счет водородных связей

Если бы не было водородных связей, то температуры плавления и кипения воды были бы существенно меньше. Из данных приведенной ниже таблицы следует, что температура кипения H_2O аномально высока. Это связано с тем, что сильные водородные связи между ее молекулами препятствуют плавлению и испарению этого вещества.

Температуры кипения халькогеноводородов

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
H_2O	+100
H_2S	-60
H_2Se	-42
H_2Te	-2

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – при плавлении ее плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая, «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда около 10 % водородных связей разрушается, и молекулы воды H_2O немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема. Это происходит со всеми веществами. Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, и это должно приводить к уменьшению объема. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение ($1,00 \text{ г/см}^3$) она имеет при температуре 4°C . Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда ($0,92 \text{ г/см}^3$) меньше, чем плотность жидкой воды. Поэтому лед плавает на поверхности. Если бы у льда была более высокая плотность, по мере замерзания он опускался бы на дно, что сделало бы жизнь в водоемах зимой невозможной.

Наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Фтороводородная (плавиковая) кислота HF (в отличие от других галогеноводородных кислот) является слабой, так как атомы водорода H связаны сразу с 2 атомами фтора F , что препятствует их отщеплению (по той же причине большинство карбоновых кислот являются слабыми). Благодаря особо прочным водородным связям фтороводородная кислота – единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например гидродифторид натрия NaHF_2 .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Сколько электронов можно разместить на подуровнях h и g , для которых значения орбитального квантового числа l равны 5 и 4 соответственно?

Решение

Определим число значений магнитного квантового числа m_l при данных значениях орбитального числа l . Магнитное квантовое число может принимать значения $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$. Следовательно, для $l = 5$ получим m_l от -5 до 5 (всего 11 значений), а для $l = 4$ получим m_l от -4 до 4 (всего 9). Каждому значению m_l соответствует одно энергетическое состояние (одна орбиталь), в котором может находиться до двух электронов. Таким образом, на подуровне h можно разметить 22, а на g – 18 электронов.

Задача 2

Составьте электронную формулу частицы S^{2+} .

Решение

Порядковый номер серы S в Периодической системе Д.И. Менделеева – 16. Следовательно, у нейтрального атома электронная оболочка содержит 16 электронов, которые в соответствии с формулой (3.1) имеют следующее распределение по атомным орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Рассматриваемая частица S^{2+} имеет на два электрона меньше, чем нейтральный атом. Значит, ее электронная формула – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Задача 3

В каких из данных рядов элементов радиус атома возрастает:
а) Cs, Rb, K; б) Li, Be, B; в) Br, As, Ga; г) O, N, C; д) Se, S, O?

Решение

Радиус атома возрастает в подгруппе элементов при перемещении сверху вниз и имеет тенденцию к увеличению по мере роста порядкового номера элемента в пределах периода.

В последовательностях (в) и (г) представлены элементы из одного периода (соответственно 4-го и 2-го), записанные в порядке уменьшения порядкового номера. Это соответствует увеличению радиуса атома.

Задача 4

Координаты (период и группа) трех элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева: [а] 2, VA; [б] 4, IIIA; [в] 6, VIIB. Укажите для каждого элемента число подуровней, на которых есть валентные электроны; количество этих электронов для нейтрального атома; минимальную и максимальную степени окисления.

Решение

Элемент 2-го периода VA группы имеет полную электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^3$. Для него число подуровней, на которых есть валентные электроны, равно двум ($2s$ и $2p$). Количество этих электронов для нейтрального атома – пять. Минимальная и максимальная степени окисления составляют -3 (если дополнить $2p$ -подуровень до 8 электронов) и $+5$ (если в составе молекулы пять валентных электронов будут смещены к более электроотрицательным атомам).

Элемент 4-го периода IIIA группы имеет полную электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$. Для него число подуровней, на которых есть валентные электроны, равно двум ($4s$ и $4p$). Количество этих электронов для нейтрального атома – три. Это металл. Минимальная и максимальная степени окисления равны соответственно 0 (поскольку принятие электронов для атомов металлов не характерно) и $+3$ (если три валентных электрона будут отданы более электроотрицательным атомам).

Элемент 6-го периода VIII группы имеет полную электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$. Для него число подуровней, на которых есть валентные электроны, равно двум ($6s$ и $5d$). Количество этих электронов для нейтрального атома – семь. Минимальная и максимальная степени окисления равны соответственно 0 (поскольку это металл d -семейства, то отрицательную степень окисления он не проявляет) и $+7$ (в случае, когда все семь его электронов будут смещены к более электроотрицательным атомам).

Задача 5

Определите тип гибридизации орбиталей центральных атомов в соединениях: хлорид бериллия BeCl_2 , тетрахлорметан CCl_4 и аммиак NH_3 .

Решение

В каждом из рассматриваемых соединений все связи центрального атома с соседними атомами равноценны. Следовательно, они образованы гибридизованными орбиталями. Центральные атомы имеют различную конфигурацию внешнего уровня:

бериллия $\text{Be} - 2s^2 2p^0$, для образования двух связей он переходит в возбужденное состояние $2s^1 2p^1$, а затем подвергается sp -гибридизации;

углерода $\text{C} - 2s^2 2p^2$, для образования четырех связей он переходит в возбужденное состояние $2s^1 2p^3$, а затем подвергается sp^3 -гибридизации;

азота $\text{N} - 2s^2 2p^3$, для образования трех химических связей он выделяет три орбитали, содержащие неспаренные электроны, при этом на внешнем уровне остается еще одна орбиталь с неподеленной парой электронов. Эти четыре орбитали после sp^3 -гибридизации становятся равноценными (имеют одинаковую форму и размеры).

5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

5.1. Основные понятия

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или более компонентов, состав которой может изменяться в определенных пределах без появления новой фазы. Растворы могут быть газообразными (смесь газов), жидкими и твердыми.

Концентрацию вещества в насыщенном растворе называют *растворимостью*. Обычно растворимость выражают в граммах растворенного вещества, приходящегося на 100 г растворителя.

Важной характеристикой раствора служит его количественный состав, определяемый концентрацией компонентов.

При расчетах приняты обозначения:

$m(A)$ – масса вещества А, г или кг;

$m(p-p)$; $m(p-тьль)$ – масса раствора или растворителя, г или кг;

$M(A)$ – молярная масса вещества А, г/моль;

$f_3(A)$ – фактор эквивалентности вещества А в данной реакции.

Например, для реакции $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$ $f_3(NaOH) = 1$; $f_3(H_2SO_4) = 1/2$;

$M(f_3(A)) = M(A) \cdot f_3(A)$ – молярная масса эквивалента, г/моль;

$n(A)$ – количество вещества А, моль;

$n(f_3(A))$ – количество эквивалентов вещества А, моль.

Количество молей эквивалентов вещества А:

$$n(f_3 A) = C(f_3 A) \cdot V = \frac{m(A)}{M(f_3 A)},$$

где V – объем раствора, cm^3 или dm^3 ; ρ – плотность раствора, g/cm^3 .

5.2. Способы выражения состава

В химии чаще всего используют шесть способов выражения состава растворов:

массовая концентрация – это содержание растворенного вещества, выраженное в г на $1 dm^3$ раствора:

$$C = \frac{m(A)}{V(p-p)}; \quad (5.1)$$

массовая доля – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества к массе раствора, выраженная в процентах:

$$C(A) = \frac{m(A)}{m(p-p)} \cdot 100 = \frac{m(A)}{m(A) + m(p-тьль)} \cdot 100; \quad (5.2)$$

молярная концентрация – содержание растворенного вещества, выраженное в молях на 1 дм^3 раствора (сокращенное обозначение – M):

$$C_M(A) = \frac{n(A)}{V(p-p)} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V(p-p)}; \quad (5.3)$$

молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация раствора, или эквивалентная концентрация) – содержание растворенного вещества, выраженное в молях эквивалентов в 1 дм^3 раствора (сокращенное обозначение – n):

$$C_H(A) \equiv C(f_{\text{Э}}A) = \frac{n(f_{\text{Э}}A)}{V(p-p)} = \frac{m(A)}{M(f_{\text{Э}}A) \cdot V(p-p)}; \quad (5.4)$$

молярная концентрация – содержание растворенного вещества, выраженное в молях на 1 кг растворителя (сокращенное обозначение – m):

$$C_m(A) = \frac{n(A)}{m(p-тель)} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot m(p-тель)}; \quad (5.5)$$

молярная доля – безразмерная величина, равная отношению количества молей данного компонента к общему количеству молей всех компонентов раствора. Например, для раствора вещества A в воде H_2O (двухкомпонентный раствор)

$$N(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(H_2O)} = \frac{m(A)/M(A)}{(m(A)/M(A)) + (m(H_2O)/M(H_2O))}. \quad (5.6)$$

5.3. Способы приготовления растворов заданной концентрации

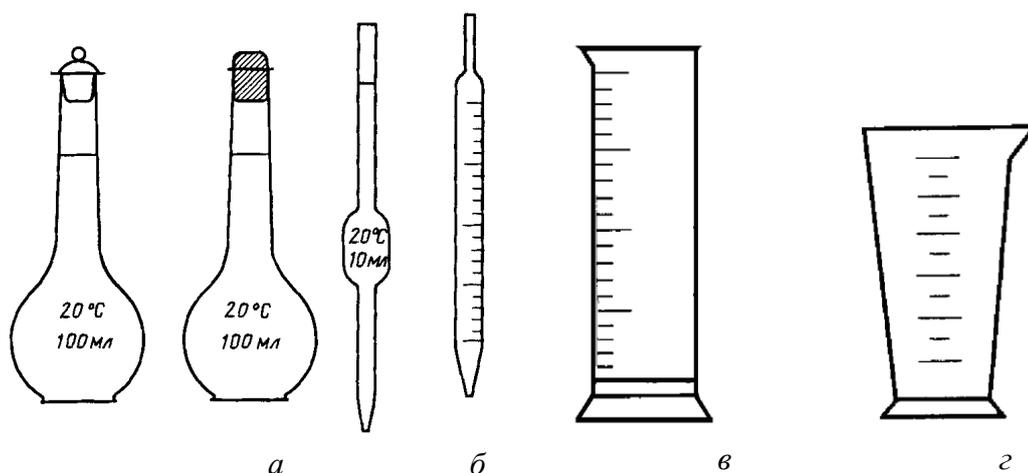
Растворы готовят в специальной мерной посуде: мерных колбах, мерных цилиндрах, градуированных стаканах (рисунок). С помощью технических или аналитических весов (в зависимости от заданной точности приготовления) отвешивают расчетное количество твердого вещества, переносят в мерную посуду, растворяют в небольшом количестве воды и доливают дистиллированную воду до отметки заданного объема (доводят до метки). Растворы можно готовить также разбавлением более концентрированных растворов.

Пример 1

Приготовить $0,5 \text{ дм}^3$ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 15 г/дм^3 .

Решение

Рассчитаем массу гидроксида натрия: $m(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(p-p)$;
 $m(\text{NaOH}) = 15 \text{ г/дм}^3 \cdot 0,5 \text{ дм}^3 = 7,5 \text{ г}$. Навеску $7,5 \text{ г}$ NaOH растворяем в мерной колбе на 500 см^3 .



Мерная посуда: *а* – мерные колбы; *б* – пипетки;
в – мерный цилиндр; *г* – мензурка

5.3.1. Приготовление растворов с заданной массовой долей

Растворы готовят в химически стойкой посуде без градуировки объема. С помощью технических или аналитических весов отвешивают расчетное количество твердого вещества, переносят в мерную посуду и растворяют в расчетном количестве воды. Такие растворы можно готовить разбавлением концентрированных или смешиванием концентрированных и более разбавленных растворов (или воды H_2O).

Пример 2

Приготовить 500 г 5%-го раствора гидроксида натрия NaOH.

Решение

По уравнению (5.2) рассчитаем массу гидроксида натрия NaOH:
 $m(\text{NaOH}) = m(\text{р-р}) \cdot C(\text{NaOH}) / 100$; $m(\text{NaOH}) = 500 \cdot 5 / 100 = 25$ г. Масса воды H_2O : $m(H_2O) = m(\text{р-р}) - m(\text{NaOH})$; $m(H_2O) = 500 - 25 = 475$ г.

Таким образом, для приготовления раствора следует растворить 25 г твердого гидроксида натрия NaOH в 475 г воды H_2O .

5.3.2. Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией (или молярной концентрацией эквивалента)

Пример 3

Приготовить 250 cm^3 0,5 н. раствора гидроксида натрия NaOH из 10%-го раствора плотностью $\rho = 1,11$ г/ cm^3 .

Решение

Из уравнения (5.4) выразим массу гидроксида натрия NaOH, необходимую для приготовления раствора:

$$m(\text{NaOH}) = C(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot M(1/1 \text{ NaOH}).$$

Такая же масса NaOH должна содержаться в пробе 10%-го раствора:

$$m(\text{NaOH}) = C \cdot m(\text{p-p}) / 100.$$

Приравняв правые части уравнений, получим:

$$C(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot M(1/1 \text{ NaOH}) = C \cdot m(\text{p-p}) / 100,$$

откуда

$$m(\text{p-p}) = C(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot M(1/1 \text{ NaOH}) \cdot 100 / C,$$
$$m(\text{p-p}) = 0,5 \cdot 0,25 \cdot 40 \cdot 100 / 10 = 50,0 \text{ г.}$$

Рассчитаем объем раствора:

$$V(\text{p-p}) = m(\text{p-p}) / \rho; \quad V(\text{p-p}) = 50,0 \text{ г} / 1,11 \text{ г/см}^3 = 45,1 \text{ см}^3.$$

Таким образом, для приготовления 0,5 н. раствора необходимо в мерную колбу на 250 см³ отмерить 45,1 см³ 10%-го раствора гидроксида натрия NaOH, довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические процессы протекают с изменением энергетического состояния веществ (сопровождаются выделением или поглощением теплоты) и упорядоченности их строения. Для анализа этого аспекта химического взаимодействия используют понятие *«термодинамическая система»*. Под ней подразумевается совокупность тел, выделенных из пространства, в которой возможен тепло- и массообмен. Если система не обменивается с окружающей средой энергией и массой, то ее называют *изолированной*, если обменивается – *незамкнутой* (или *открытой*). Система, обменивающаяся с окружением только энергией, но не обменивающаяся веществом, носит название *замкнутой*.

Термодинамика изучает свойства макроскопических систем на основе возможных превращений энергии без рассмотрения их микросостояний. Важнейшим результатом термодинамического исследования предполагаемых изменений в системе является вывод о возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса в выбранных условиях.

Если вопрос о возможности протекания реакции решен, возникает проблема оценки скорости реакции и вероятности управления ею. Этот аспект химического взаимодействия изучает **химическая кинетика** – учение о скоростях и механизме реакций.

Ниже рассмотрены важнейшие термодинамические и кинетические характеристики и закономерности протекания химических процессов.

6.1. Термодинамические закономерности химических процессов

Характеристику системы, изменение которой в ходе процесса не зависит от пути его протекания, называют *функцией состояния системы*. Таким свойством обладает внутренняя энергия системы (U).

Первый закон термодинамики соответствует **закону сохранения энергии**: изменение внутренней энергии термодинамической системы ΔU равно количеству теплоты Q , сообщенной ей, за вычетом работы A , совершенной системой. Закон справедлив для замкнутых систем.

В химических процессах работа против внешних сил чаще всего представляет собой работу расширения $A = P\Delta V$. Тогда первый закон термодинамики принимает вид

$$\Delta U = Q - P\Delta V. \quad (6.1)$$

Тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном объеме Q_v , равен изменению внутренней энергии системы, следовательно, обладает свойствами функции состояния:

$$Q_v = \Delta U. \quad (6.2)$$

Если процесс протекает при постоянном давлении, из (6.1) следует:

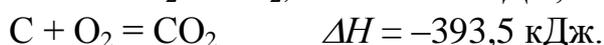
$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.3)$$

Функция H называется *энтальпией* (теплосодержанием) системы и по определению является функцией состояния. Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы и обладает свойствами функции состояния:

$$Q_p = \Delta H. \quad (6.4)$$

Соотношения (3.3) и (3.4) являются обоснованием **закона Гесса**: *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания*.

Так, сумма тепловых эффектов двух стадий окисления углерода равна тепловому эффекту одностадийного полного окисления:



Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты. Для них $\Delta H < 0$. Соответственно, для *эндотермических* реакций, протекающих с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$.

В термодинамических расчетах широко применяется понятие *энтальпия образования соединения ΔH_{298}°* (тепловой эффект получения одного моля сложного вещества из простых). Для простых веществ энтальпия образования равна нулю. Обсуждаемая величина зависит от условий протекания процесса, поэтому в справочниках она приводится для стандартного состояния ($P_0 = 101\,325 \text{ Па}$ и $T_0 = 298 \text{ К}$; см. прилож., табл. Пб).

Второй закон термодинамики справедлив для изолированных систем. Он утверждает, что невозможно всю внутреннюю энергию системы превратить в полезную работу. Закон учитывает не только изменение энтальпии в ходе процесса, но и общее изменение ее структурной упорядоченности (уровня хаотичности). Мерой хаотичности строения системы является функция состояния – *энтропия* (S , Дж/К). Людвиг Больцман (1844–1906 гг.) показал, что

$$S = k \cdot \ln W, \quad (6.5)$$

где $k = R/N_A$ – постоянная Больцмана (R – универсальная газовая постоянная, N_A – постоянная Авогадро); W – термодинамическая вероятность системы (число микросостояний, через которые реализуется данное макросостояние).

Критерием возможности самопроизвольного протекания процесса в замкнутой системе является изменение функции состояния системы – энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.6)$$

Для самопроизвольных процессов:

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0. \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) является формальным выражением второго закона термодинамики: *невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому* (формулировка Рудольфа Клаузиуса (1822–1888 гг.))

В термодинамических расчетах наряду со значениями энтальпии образования соединений ΔH_{298}° широко применяются стандартные величины энтропии S_{298}° и энергии Гиббса ΔG_{298}° (см. прилож., табл. П7).

Многие термодинамические расчеты основаны на использовании **следствия из закона Гесса**: *изменение энтальпии в ходе химической реакции равно разности между суммой энтальпий образования продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов)*. Следствие из закона Гесса позволяет рассчитать *тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии в ходе процесса)*:

$$\Delta H_{\text{проц}} = \sum_j \nu_j (\Delta H_j) - \sum_i \nu_i (\Delta H_i), \quad (6.8)$$

где i и j – индексы исходных веществ и продуктов соответственно; ν_i и ν_j – соответствующие коэффициенты из уравнения реакции.

Аналогичные уравнения справедливы для изменения энтропии и энергии Гиббса в ходе процесса:

$$\Delta S_{\text{проц}} = \sum_j \nu_j (S_j) - \sum_i \nu_i (S_i); \quad (6.9)$$

$$\Delta G_{\text{проц}} = \sum_j \nu_j (\Delta G_j) - \sum_i \nu_i (\Delta G_i). \quad (6.10)$$

6.2. Кинетические закономерности химических реакций

Химическая кинетика – учение о скоростях и механизме реакций. Реакции могут протекать в *гомогенных* системах (во всем объеме) или *гетерогенных* (на поверхности раздела фаз).

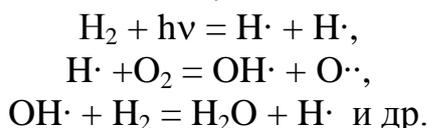
6.2.1. Скорость и механизм химической реакции. Факторы, влияющие на скорость процесса реакции

Средняя скорость реакции соответствует изменению количества вещества Δn за промежуток времени $\Delta \tau$ в единице объема или на единице площади поверхности:

$$W = \Delta n / (V \cdot \Delta \tau) = \Delta C_M / \Delta \tau \quad \text{для гомогенных реакций;}$$

$$W = \Delta n / (S \cdot \Delta \tau) = \Delta C_S / \Delta \tau \quad \text{для гетерогенных реакций.}$$

Механизмом реакции называется совокупность стадий превращения исходных веществ в продукты. Например, для горения водорода суммарный процесс, выражаемый уравнением $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, включает в себя множество разнообразных стадий, в том числе:



Процесс инициируется квантом ультрафиолетового излучения. На каждой стадии возникает одна или больше активных частиц с некомпенсированной валентностью (так называемые *активные радикалы* со средним периодом существования $\sim 10^{-8}$ с). Рассматриваемая реакция протекает по разветвленному цепному механизму, типичному для реакций горения, взрыва, полимеризации и др.

Наиболее медленная стадия механизма называется *лимитирующей*; она определяет наблюдаемую скорость процесса в целом.

На скорость процесса влияют различные факторы:

концентрация реагентов – основной постулат химической кинетики (закон действующих масс для скорости реакции) гласит: *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов.*

Для реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{продукты}$

$$W = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b, \quad (6.11)$$

где k – константа скорости реакции; $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ – молярные концентрации реагентов; a и b – порядок реакции по реагентам А и В соответственно.

Физический смысл константы скорости: $k = W$, если $[\text{A}] = [\text{B}] = 1$ моль/дм³. Величина k зависит от природы реагентов и температуры;

температура – согласно правилу Вант-Гоффа, увеличение температуры на каждые 10 градусов приводит к возрастанию скорости в γ раз:

$$W_2 / W_1 = k_2 / k_1 = \gamma^{(\Delta T / 10)}, \quad (6.12)$$

где $\gamma = 2 \dots 4$ – температурный коэффициент скорости реакции.

Более корректно влияние температуры на величину k выражает уравнение Аррениуса:

$$\ln k = B - A / T, \quad (6.13)$$

где B и A – константы.

Уравнению Аррениуса отвечает зависимость

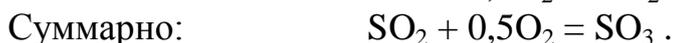
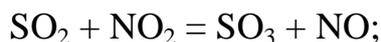
$$k = k_0 \cdot e^{-E / RT}, \quad (6.14)$$

где E – энергия активации реакции (*энергия, избыточная по сравнению с имеющимся запасом и необходимая для того, чтобы перевести молекулы исходных веществ в реакционноспособное состояние*).

Для гетерогенных процессов фактором, определяющим скорость процесса, может быть интенсивность перемешивания (в случае, когда наиболее медленной стадией является подвод реагентов к поверхности, на которой протекает взаимодействие, или отвод продуктов реакции в объем раствора).

6.2.2. Каталитические процессы

Катализатором называют вещество, которое изменяет скорость реакции и при этом не расходуется в процессе взаимодействия. Пример *гомогенного катализа* (реакция во всем объеме) – окисление диоксида серы SO_2 , которое невозможно при прямом воздействии кислорода O_2 на диоксид:



Здесь оксид азота(IV) NO_2 – гомогенный катализатор. Эту же реакцию можно осуществить, пропуская смесь газов (диоксида серы SO_2 и кислорода O_2) над разогретой сеткой из платины Pt или порошком оксида ванадия V_2O_5 . Эти твердые вещества являются *гетерогенными катализаторами* окисления SO_2 .

Сущность действия катализатора заключается в том, что он изменяет механизм процесса – заменяет самую медленную (лимитирующую) стадию на более быструю (с меньшей энергией активации).

6.2.3. Равновесие обратимых химических процессов

Обратимые химические реакции протекают в прямом и обратном направлениях:



Запишем выражения скорости прямой W_1 и обратной W_2 реакции:

$$W_1 = k_1[A]^a [B]^b; \quad W_2 = k_2[C]^c [D]^d,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – молярные концентрации веществ; a , b , c , d – коэффициенты в уравнении реакции.

В состоянии равновесия $W_1 = W_2$, поэтому $k_1[A]^a [B]^b = k_2[C]^c [D]^d$.

После деления полученного уравнения на произведение $k_2 [A]^a [B]^b$ получим:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (6.15)$$

где $K_c = k_1/k_2$ – константа равновесия обратимой химической реакции.

Из уравнения (6.15) следует формулировка **закона действующих масс для равновесия**: для обратимых реакций в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов – величина постоянная.

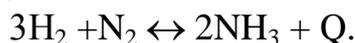
Чем больше значение K_c , тем сильнее равновесие смещено вправо. Величина K_c зависит только от природы соединений – участников равновесия и температуры.

Величина K_c связана с изменением энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c. \quad (6.16)$$

Равновесие обратимых процессов подчиняется *принципу Ле Шателье*. Если на обратимую систему, находящуюся в состоянии динамического равновесия, оказать воздействие (изменить параметр), то равновесие сместится так, чтобы воздействие ослабить.

В качестве примера рассмотрим обратимую экзотермическую реакцию синтеза аммиака NH_3 :



При увеличении давления в системе равновесие сместится вправо, поскольку в ходе прямой реакции происходит уменьшение количества газообразных веществ (из 4 моль реагентов получается 2 моль продукта).

Увеличение температуры приведет к смещению равновесия влево, поскольку протекание обратной реакции вызывает поглощение теплоты и снижение температуры.

Пример

Смешали 1 моль азота N_2 и 5 моль водорода H_2 . Вычислите значение K_p , если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 80 % азота N_2 .

Решение

Для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]$.

В состоянии равновесия концентрации газов будут иметь значения: $[\text{N}_2] = 1 - 0,8 = 0,2$ моль/дм³; $[\text{H}_2] = 5 - (3 \cdot 0,8) = 2,6$ моль/дм³; $[\text{NH}_3] = 2 \cdot 0,8 = 1,6$ моль/дм³. Тогда $K_c = 1,6^2 / (2,6^3 \cdot 0,2) = 0,728$.

7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы (ДС) – это микрогетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз, одна из которых является сплошной (*дисперсионная среда*), а другие раздроблены и распределены в ней в виде микровключений (*дисперсные фазы*).

ДС чрезвычайно распространены в живой и неживой природе и технологиях (почвы, сплавы, пищевые продукты, волокна растительного и животного происхождения, краска и т. д.).

7.1. Классификация дисперсных систем

В качестве классификационных признаков используют дисперсность, агрегатное состояние, энергию межфазного взаимодействия и др.

Дисперсную фазу характеризуют дисперсностью – обратной величиной среднего размера частиц ($D = 1 / d$). Дисперсность показывает качество (степень) помола различных материалов, например извести СаО и кварцевого песка SiO₂ на предприятиях строительных материалов. Для производства силикатного кирпича дисперсность исходных минералов доводят до $3 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$.

По размеру частиц системы разделяют на *грубодисперсные* ($d > 10^{-5} \text{ м}$), системы *промежуточной дисперсности* ($10^{-5} > d > 10^{-7} \text{ м}$) и *высокодисперсные*, или *коллоидные* ($10^{-7} > d > 10^{-9} \text{ м}$). Последние могут иметь удельную поверхность до сотен м²/г.

Механические смеси ($d > 10^{-4} \text{ м}$) к ДС не относят. Их частицы видны невооруженным глазом. Такие смеси легко разрушаются под действием гравитационного поля или при фильтрации на крупнопористых фильтрах.

Размеры дисперсных частиц неодинаковы. Это свойство ДС называется **полидисперсностью**.

При классификации *по агрегатному состоянию дисперсионной среды* (твердая Т, жидкая Ж и газообразная Г) выделяют три группы ДС (табл. 7.1).

Если дисперсионной средой является вода, то ДС называют *гидрозолями*, если органический растворитель – *органозолями*. Если дисперсионной средой является воздух (дым, туман), такие ДС называют *аэрозолями*.

По структурным свойствам различают два типа ДС:

свобододисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы существуют отдельно друг от друга, не образуя агрегатов;

связнодисперсные системы – гели, в которых отдельные частицы за счет сил межмолекулярного взаимодействия образуют агрегаты; объединяются в цепные, сетчатые, кольчатые структурные ассоциаты. Гели, в

отличие от золь, не обладают текучестью. В качестве примеров можно привести гели кремниевых кислот (силикагели), гель гидроксида алюминия (обезвоженный алюмогель), желатиновый студень и др.

Таблица 7.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию
(Д.А. Фридрихсберг)

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы	Примеры
Т	Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, сплавы (самоцветы, сталь)
	Ж	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Влажные грунты, жемчуг, древесина
	Г	Пористые тела, капиллярные системы, ксерогели	Пемза, ячеистый бетон
Ж	Т	Золи, суспензии	Меловая побелка
	Ж	Эмульсии	Молоко, смазки
	Г	Газовые эмульсии, пена	Мыльная пена
Г	Т	Аэрозоль, дым	Табачный дым, угольная пыль
	Ж	Аэрозоль, туман	Туман, облака
	Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

Дисперсные частицы могут иметь самую разную форму, чаще неправильную. По форме частиц дисперсной фазы различают ДС пластинчатодисперсные (слюда), капиллярнодисперсные (волокна) и корпускулярнодисперсные (суспензия мела в воде).

7.2. Образование и свойства дисперсных систем

ДС получают двумя противоположными путями – *диспергированием* грубых частиц на более мелкие и *агрегацией* молекул или ионов в более крупные частицы. Диспергирование осуществляется при механическом измельчении, распылении или переходе во взвешенное состояние уже существующей, но осажденной дисперсной фазы (*нептитизация*). Агрегация может быть осуществлена физическим методом (конденсация пара с образованием тумана) или химическим (при протекании реакции осаждения, приводящей к образованию золя или геля).

7.2.1. Удельная поверхность дисперсных систем

ДС обладают колоссальной удельной площадью поверхности раздела фаз. Это обусловлено увеличением площади поверхности частиц при измельчении. Так, если частицу в 1 см^3 раздробить до частиц с длиной ребра 10^{-7} м , то поверхность раздела фаз увеличится от 6 см^2 до 600 м^2 . Известно, что 1 г активированного угля обладает суммарной поверхностью порядка $1\,000 \text{ м}^2$.

На поверхности частицы дисперсной фазы и внутри нее молекулы неравноценны по запасу сил межмолекулярного взаимодействия (рис. 7.1). Молекулы внутри частицы испытывают взаимодействие соседних молекул по всем направлениям, для них силы межмолекулярного притяжения P скомпенсированы, и их сумма равна нулю (рис. 7.1а).



Рис. 7.1. Силы межмолекулярного взаимодействия молекулы:
a – внутри дисперсной частицы; *б* – на поверхности раздела фаз

Молекулы на границе раздела фаз (например, масло – вода, вода – воздух, бензол – воздух) обладают нескомпенсированными силами межмолекулярного взаимодействия, для них $\Sigma P > 0$. Эти силы в совокупности создают свободную поверхностную энергию F , прямо пропорциональную удельной площади поверхности раздела фаз $S_{уд}$:

$$F = \sigma \cdot S_{уд}, \quad (7.1)$$

где σ – удельная поверхностная энергия, называемая поверхностным натяжением, Дж/м².

Величину σ можно интерпретировать как работу по созданию единицы площади поверхности раздела фаз.

Удельная площадь поверхности раздела фаз $S_{уд}$ определяется отношением площади поверхности к объему частиц дисперсной фазы:

$$S_{уд} = S / V. \quad (7.2)$$

Согласно второму закону термодинамики, система самопроизвольно стремится перейти в состояние с меньшим запасом свободной поверхностной энергии ($F \rightarrow F_{\min}$). Следовательно, ДС являются термодинамически неустойчивыми. Это проявляется в стремлении системы к снижению запаса поверхностной энергии F , которое делает ДС агрегативно неустойчивой.

7.2.2. Факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем

Стремление $F \rightarrow F_{\min}$ может быть реализовано путем уменьшения площади удельной поверхности $S_{\text{уд}} \rightarrow S_{\text{уд}}^{\min}$ или снижения величины поверхностного натяжения σ .

Коагуляция (укрупнение частиц суспензии) и *коалесценция* (слияние капель эмульсии) приводят к уменьшению величины $S_{\text{уд}}$, а значит, и F . Слипание частиц обусловлено силами межмолекулярного притяжения. Коагуляция и коалесценция могут завершаться разрушением ДС, когда под действием сил гравитации крупные тяжелые частицы самопроизвольно оседают на дно. Это явление называется *седиментацией*. Укрупненные капли легкой фазы в эмульсиях всплывают на поверхность, образуя два слоя с четкой или размытой поверхностью раздела фаз. Система из микрогетерогенной превращается в гетерогенную. Таким образом, ДС являются агрегативно неустойчивыми системами.

Удельная площадь поверхности дисперсной фазы $S_{\text{уд}}$ может не уменьшаться, если будут компенсированы силы свободной поверхностной энергии. Это явление имеет место тогда, когда на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбируются молекулы другого вещества (адсорбтива), имеющего физико-химическое сродство к веществу дисперсной фазы.

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование вещества на границе раздела фаз. Она происходит на любых межфазных поверхностях, причем адсорбироваться могут любые вещества. Часто взаимодействие, приводящее к адсорбции, имеет физическую природу. Возможно также образование химических связей между молекулами адсорбированного соединения и вещества на границе раздела фаз. Этот вариант адсорбции называется *хемосорбцией*. В ряде случаев поглощение одного вещества другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме сорбента. Такое поглощение называют *абсорбцией*.

Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии системы F , что *приводит к ее стабилизации*. В результате адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностными слоями.

Важнейшей адсорбционной характеристикой вещества является *поверхностная активность*, выражаемая в Дж·м²/моль или Н·м/моль. Если с увеличением концентрации некоторого вещества на границе раздела фаз величина σ понижается, то его называют *поверхностно-активным веществом* (ПАВ). Большинство органических веществ имеют значение σ меньше, чем вода Н₂О (для воды $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), поэтому по отношению к воде они поверхностно активны. Например, для масляной кислоты $\sigma = 26,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², следовательно, это ПАВ.

Молекулы ПАВ имеют особое строение (рис. 7.2). неполярную углеводородную цепь и полярную часть, представленную функциональными группами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др.

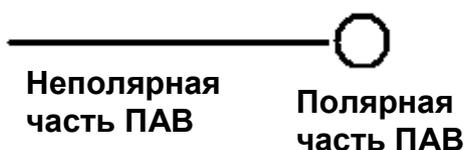


Рис. 7.2. Схематическое строение молекулы поверхностно-активного вещества

Молекулы ПАВ неполярной частью обращаются к неполярному веществу дисперсных частиц (бензол, частицы загрязняющих веществ), а полярной группой связываются с полярными молекулами вещества дисперсионной среды (например, воды H_2O). На частице загрязняющего вещества молекулы ПАВ располагаются как частокол, образуя моно- или полимолекулярные слои (рис. 7.3). Таким образом, ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз, т. е. адсорбируются.

Частицы дисперсной фазы, окруженные ПАВ, увлекаются в объем дисперсионной среды (моющего раствора), отрываясь от загрязненной поверхности. Например, ПАВ типа обычного мыла (олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) при концентрации 10^{-3} моль/дм³ снижают σ воды при 298 К с $72 \cdot 10^{-3}$ до $32 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В результате вода с добавкой ПАВ стекает, не оставляя «жирных» капель, увлекая с собой частицы загрязнений.

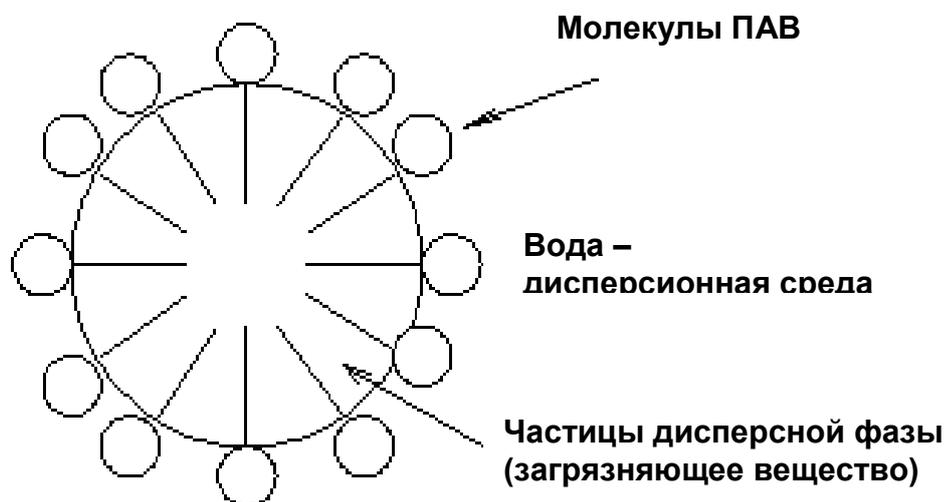
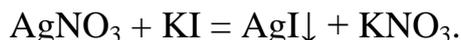


Рис. 7.3. Схема распределения молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз

7.3. Высокодисперсные системы – золи (коллоидные растворы)

Золи обладают повышенной агрегативной устойчивостью и могут существовать долгое время без изменения степени дисперсности. Это объясняется особым строением коллоидных частиц. В качестве примера рассмотрим строение золя иодида серебра AgI , образующегося в результате реакции ионного обмена нитрата серебра AgNO_3 с иодидом калия KI (рис. 7.4):



В начале осаждения образуются мельчайшие кристаллы AgI – зародыши микрокристаллического *ядра*, на поверхности которых адсорбируются ионы Ag^+ , входящие в состав кристаллов и в избытке присутствующие в растворе. Эти ионы (Ag^+) называют *потенциалопределяющими*. Они притягивают к себе ионы противоположного знака (NO_3^-). Так, на поверхности ядра AgI формируется *двойной электрический слой* из адсорбированных потенциалопределяющих ионов (Ag^+) и *противоионов* (NO_3^-). Адсорбированные ионы достаточно прочно связаны с ядром силами межмолекулярного притяжения. Ядро с адсорбционным слоем образует *гранулу*. Каждая гранула несет заряд (в рассматриваемом примере – положительный). Одноименно заряженные гранулы взаимно отталкиваются. Это препятствует коагуляции ДС и обеспечивает кинетическую устойчивость коллоидных растворов. Часть ионов NO_3^- , компенсирующих заряд гранулы, не адсорбированы, а удалены от ядра и образуют *диффузионный слой* коллоидной частицы, которая в целом называется *мицеллой*. Таким образом, мицеллы нейтральны.

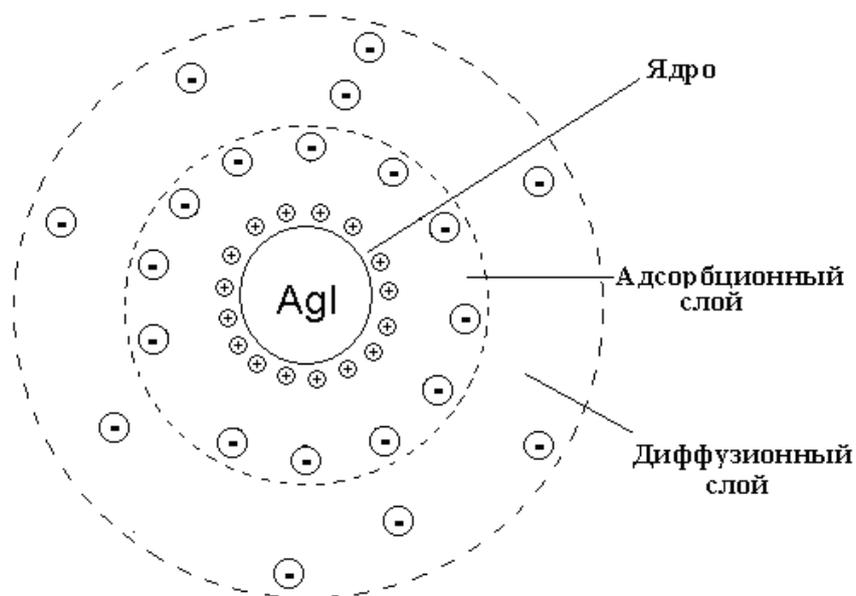
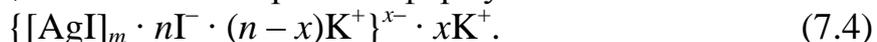


Рис. 7.4. Строение коллоидной мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра AgNO_3

Образование золя иодида серебра при избытке нитрата серебра приводит к такому строению коллоидных мицелл, при котором гранулы имеют положительный заряд:



Строение мицеллы золя иодида серебра, образовавшегося при избытке иодида калия, может быть выражено формулой



Наличие заряженных гранул в составе коллоидных мицелл подтверждает явление *электрофореза*, заключающееся в том, что при пропускании постоянного электрического тока происходит перемещение гранул и противоионов к электродам противоположного по знаку заряда.

7.4. Связнодисперсные системы – гели

ДС с жидкой или газообразной дисперсионной средой обладают некоторыми свойствами твердых тел: способностью сохранять форму, прочностью, упругостью, пластичностью. Эти свойства гелей обусловлены существованием у них структурной сетки (каркаса), образованной частицами дисперсной фазы, которые связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия различной природы.

Гели в виде студенистых осадков (коагелей) образуются из зольей при их коагуляции или в процессах выделения новой фазы из пересыщенных растворов как низко-, так и высокомолекулярных веществ. Гели с водной дисперсионной средой называют *гидрогелями*, с жидкой углеводородной средой – *органогелями*. Отверждение зольей во всем объеме без выделения осадка и нарушения их однородности дает *лиогели*. Вся дисперсионная среда в таких гелях лишена подвижности (*иммобилизована*) вследствие изолирования в ячейках структурной сетки. Чем больше асимметрия частиц, тем при более низком содержании дисперсной фазы образуется гель. Например, при образовании гидрогеля из гидрозоля пентоксида ванадия для отверждения системы достаточно 0,05 %, в других случаях – нескольких объемных процентов дисперсной фазы. Лиогели обладают малой прочностью, пластичностью, некоторой эластичностью и *тиксотропией*, т. е. способностью обратимо восстанавливать структуру, разрушенную механическим воздействием. Таковы, например, гели мыл и мылоподобных ПАВ, гели гидроксидов многих поливалентных металлов. Высушиванием лиогелей можно получить *аэрогели*, или *ксерогели*, – микропористые системы, лишенные пластичности, имеющие хрупкую, необратимо разрушаемую структуру. Так получают распространенные сорбенты: *алюмогель* из геля гидроксида алюминия и *силикагель* из студней кремниевой кислоты.

8. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Большинство химических процессов в природе и промышленности протекают в растворах.

8.1. Понятие об истинных растворах

К *истинным растворам* относят многокомпонентные системы, не имеющие поверхностей раздела фаз. В них одни вещества распределены в среде других на молекулярном или ионном уровне (что не исключает существования в растворах ассоциатов молекул и ионов).

Растворы – однофазные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в некоторых пределах без выделения новой фазы.

Истинные растворы образуются самопроизвольно за счет сил межмолекулярного взаимодействия между растворителем и растворяемым соединением. Процесс растворения невозможно отнести к чисто физическому смешиванию различных компонентов. Он сопровождается тепловым эффектом, а объем раствора не равен сумме объемов смешиваемых компонентов. Исследования показали, что в составе растворов часто присутствуют *сольваты* (для водных растворов – *гидраты*) определенного состава, например, в растворах серной кислоты – $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти признаки характерны для протекания химических реакций. Таким образом, истинные растворы занимают по своей природе промежуточное положение между механическими смесями и продуктами химической реакции.

Если при растворении нет теплового эффекта, а объем раствора равен сумме объемов компонентов, то такой раствор называют *идеальным*. Идеальные растворы рассматривают для теоретического вывода законов о поведении растворов.

8.2. Закономерности процесса растворения

Обсудим закономерности процесса *растворения*. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворенного вещества, называют *насыщенным*, а концентрацию насыщенного раствора при данной температуре – *растворимостью*.

Образование раствора протекает самопроизвольно, следовательно, для этого процесса

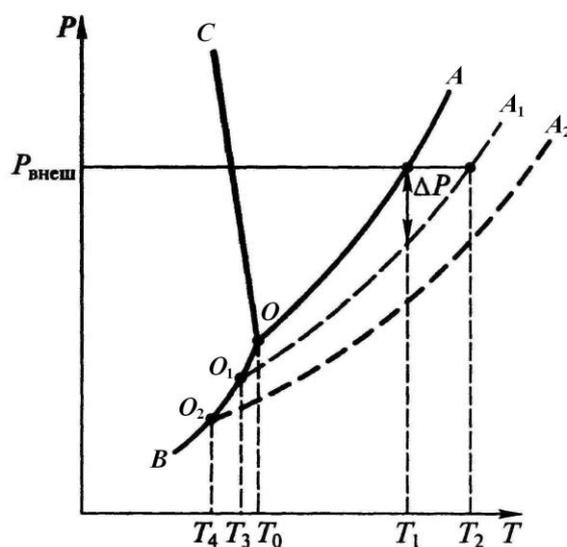
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (8.1)$$

При растворении твердого вещества в жидком растворителе энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). На разрушение химических связей в растворяемом веществе необходима затрата энергии (следовательно, $\Delta H_{\text{р-ния}} > 0$). Поскольку процесс растворения эндотермичен, то увеличение T приводит к росту растворимости. Однако на практике растворение часто протекает с выделением теплоты (например, приготовление водного раствора гидроксида натрия приводит к сильному разогреванию вплоть до кипения). Причина этого – *гидратация* молекул или ионов растворяемого вещества. Гидратация – экзотермический процесс, а диспергирование нелетучего вещества на молекулярно-ионном уровне в среде растворителя – эндотермический. Наблюдаемый тепловой эффект процесса практически является суммой двух противоположных по знаку теплот разрушения растворяемого кристалла и гидратации его молекул или ионов.

Важной характеристикой жидкого растворителя является давление его равновесных насыщенных паров при данной температуре.

8.3. Давление пара растворителя. Закон Рауля

Из всех растворителей наибольшее значение имеет вода. Рассмотрим фазовую диаграмму « $P - T$ » воды H_2O (рисунок).



Фазовая диаграмма « $P - T$ » воды и водного раствора

При любом сочетании значений давления и температуры вода H_2O существует в том или ином агрегатном состоянии – в виде льда (область BOC), жидкости (область COA) или пара (область AOB). На границах этих областей одновременно в равновесии существуют 2 фазы. Так, линия OA представляет собой кривую равновесия «пар – жидкость», или *кривую кипения*. Линия OC характеризует равновесие «жидкость – твердое

вещество (лед)», это *кривая плавления*. Линия *OB* является *кривой сублимации (возгонки)* и характеризует равновесие «лед – пар». Точку *O* называют *тройной точкой* воды – такой комбинацией давления и температуры, при которой одновременно в равновесии *сосуществуют все три фазы* (лед, жидкость и пар).

Температурой кипения называют температуру, при которой давление пара над жидкостью становится равным внешнему атмосферному давлению. По рисунку видно, что при давлении $P_{\text{внеш}}$ вода H_2O будет кипеть при температуре T_1 . Если $P_{\text{внеш}} = P_{\text{атм}} = 101\,325\text{ Па}$, то $T_1 = 100\text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение внешнего давления приводит к повышению температуры кипения воды, тогда как его уменьшение вызывает понижение температуры кипения этого растворителя.

Температурой кристаллизации называют температуру, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над льдом (точка T_0 на рисунке). Для воды H_2O $T_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$.

При каждой температуре давление насыщенного пара над жидкостью есть величина постоянная.

Экспериментально установлено, что при растворении в жидкости любого вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Это явление вытекает из принципа Ле Шателье. Равновесию между жидкостью и паром $(\text{H}_2\text{O})_{\text{жидк}} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}}$ отвечает определенное давление пара. Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, концентрация молекул воды в жидкости понизится и в соответствии с принципом Ле Шателье начнется процесс, увеличивающий ее, – конденсация водяных паров. В результате новое равновесие установится при более низком давлении пара.

Равновесное давление насыщенного пара растворителя над разбавленными растворами неэлектролитов определяется *законом Рауля*: *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества*. Математическим выражением этого закона является уравнение

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = N(v - va), \quad (8.1)$$

где P_0 и P – давление пара над чистым растворителем и раствором соответственно; $\Delta P = P_0 - P$ – абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором; $N(v - va)$ – мольная доля растворенного вещества.

Это уравнение справедливо для *идеальных растворов*, т. е. растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц растворителя и растворенного вещества. Строго говоря, ни один реальный раствор не

удовлетворяет данному критерию, однако с достаточной степенью достоверности закон Рауля можно применять к разбавленным растворам неэлектролитов.

Понижение давления пара над раствором находит отражение на фазовой диаграмме « $P - T$ ». На рисунке приведены линии зависимости давления пара воды над растворами различной концентрации (O_1A_1 и O_2A_2). Согласно закону Рауля, давление водяного пара над раствором на величину ΔP меньше, чем над водой, поэтому кривая кипения для раствора O_1A_1 расположена ниже, чем кривая кипения для воды OA . Из графиков следует, что равенство давления паров внешнему давлению для растворов достигается при более высокой температуре, чем для чистого растворителя. Поэтому температура кипения раствора T_2 оказывается больше температуры кипения чистого растворителя T_1 . При дальнейшем увеличении концентрации растворенного вещества ($N(v - ва)_2 > N(v - ва)_1$) давление пара продолжает понижаться. В результате линия O_2A_2 оказывается ниже линии O_1A_1 , а температура кипения такого раствора – выше температуры T_2 .

При переходе от воды к раствору уменьшается температура кристаллизации. Из рисунка видно, что раствор состава $N(v - ва)_1$ кристаллизуется при температуре $T_3 < T_0$, тогда как раствор состава $N(v - ва)_2$ – при $T_4 < T_3$.

Таким образом, растворы кипят при более высоких температурах, чем чистый растворитель, а замерзают при более низких. Эти отклонения тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе. *Повышение температуры кипения* раствора $\Delta T_{\text{кип}}$ и *понижение температуры его кристаллизации* по сравнению с чистым растворителем $\Delta T_{\text{кр}}$ оказываются прямо пропорциональными молярной концентрации растворенного вещества C_m (моль / 1 кг растворителя):

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad (8.2)$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C_m, \quad (8.3)$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = t_{\text{кип(р-р)}} - t_{\text{кип(р-тель)}}$; $\Delta T_{\text{кр}} = t_{\text{кр(р-тель)}} - t_{\text{кр(р-р)}}$; E – эбуллиоскопическая постоянная растворителя; K – криоскопическая постоянная растворителя.

Эти константы зависят от природы растворителя, но не зависят от природы растворенного вещества и формально равны повышению температуры кипения и понижению температуры кристаллизации одномолярных растворов неэлектролитов соответственно. Константы K и E для наиболее часто используемых растворителей приведены в таблице.

Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых жидкостей

Растворитель	$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$K,$ К · кг/моль	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E,$ К · кг/моль
Вода H_2O	0	1,86	100	0,52
Бензол C_6H_6	5,5	5,12	80,1	2,53
Тетрахлорметан CCl_4	-23	30	76,5	5,03

Формулы (8.2) и (8.3) лежат в основе широко распространенных методов определения молярной массы растворенного вещества – *криоскопии* (измеряют температуру кристаллизации) и *эбуллиоскопии* (измеряют температуру кипения растворов известного состава).

Выведем формулу для нахождения молярной массы растворенного вещества методом *криоскопии*. Поскольку моляльная концентрация раствора связана с массой растворенного вещества $m(v-vo)$ и массой растворителя в граммах $m(p-тель)$ соотношением (5.5)

$$C_m = \frac{m(v-vo) \cdot 1000}{M(v-vo) \cdot m(p-тель)},$$

то, подставив это выражение в уравнение (8.3), получим:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{m(v-vo) \cdot 1000}{M(v-vo) \cdot m(p-тель)}. \quad (8.4)$$

Отсюда

$$M(v-vo) = K \cdot \frac{m(v-vo) \cdot 1000}{\Delta T_{кр} \cdot m(p-тель)}. \quad (8.5)$$

Аналогично может быть получена формула для метода эбуллиоскопии:

$$M(v-vo) = E \cdot \frac{m(v-vo) \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m(p-тель)}. \quad (8.6)$$

8.4. Осмос. Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа

Еще одним коллигативным свойством раствора является осмотическое давление.

Осмоз – это явление одностороннего самопроизвольного проникновения молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану. Эта мембрана проходима для молекул растворителя и непроходима для растворенного вещества. Если в чистый растворитель опустить трубку с раствором, нижнее отверстие которой закрыто такой мембраной, то через некоторое время объем жидкости в трубке увеличится, раствор поднимется над уровнем растворителя. *Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующим диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор, называется осмотическим давлением.* Оно численно равно тому давлению, которое необходимо приложить к поверхности раствора в трубке, чтобы вернуть его уровень в исходное положение и тем самым предотвратить осмос. Такой процесс сопровождается выходом («выдавливанием») растворителя из раствора и называется **обратным осмосом**.

Зависимость осмотического давления раствора неэлектролита от его молярной концентрации выражается *законом Вант-Гоффа*:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T. \quad (8.7)$$

Из формулы (8.7) следует, что *осмотическое давление раствора неэлектролита прямо пропорционально его молярной концентрации и абсолютной температуре*. С учетом выражения (8.3):

$$P_{\text{осм}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot RT \quad \text{или} \quad P_{\text{осм}} \cdot V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \cdot RT. \quad (8.8)$$

Аналогия выражения (8.8) с уравнением Клапейрона – Менделеева (см. формулу (1.5)) позволяет дать иную формулировку *закона Вант-Гоффа*: *осмотическое давление равно тому давлению, которое имело бы растворенное вещество, если бы оно было газом и занимало бы при данной температуре объем раствора*.

Осмотические явления широко распространены в природе. В технике для очистки сточных вод и опреснения морской воды используют обратный осмос.

Метод определения молярной массы растворенного вещества по измерению осмотического давления раствора, основанный на применении закона Вант-Гоффа, называется *осмометрией*.

9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Соединения, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называют *электролитами*.

Согласно разработанной в 1887 г. шведским ученым Сванте Аррениусом (1859–1927 гг.) теории электролитической диссоциации, в растворах и расплавах кислоты, основания и соли диссоциируют (распадаются) на ионы. Диссоциация – процесс самопроизвольный, для него не нужен электрический ток.

Процесс диссоциации обратим и может протекать лишь частично. Долю продиссоциировавших молекул называют *степенью диссоциации* α ($0 < \alpha < 1$). Разбавление раствора и рост температуры приводят к увеличению степени диссоциации.

К процессу диссоциации применим закон действующих масс. Так, для равновесия $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}. \quad (9.1)$$

Диссоциации подвергаются ионные и полярные ковалентные соединения. Чем выше диэлектрическая постоянная растворителя ϵ_0 , тем

сильнее его ионизирующее действие [$\alpha = f(\varepsilon_0)$]. Ассоциации ионов препятствует их сольватная (гидратная) оболочка.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа i показывает, во сколько раз число частиц в растворе превышает число растворенных молекул. Коэффициент i можно рассчитать по величине α , которая, в свою очередь, может быть найдена из значения константы диссоциации электролита K_D :

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1), \quad (9.2)$$

где n – количество ионов, на которые распадается частица электролита при диссоциации.

Законы Рауля и Вант-Гоффа (см. раздел 8), справедливые для разбавленных растворов неэлектролитов, оказываются невыполнимыми для растворов, проводящих электрический ток, – растворов электролитов. Чтобы сделать эти законы справедливыми для указанных растворов, Я. Вант-Гофф ввел в них изотонический коэффициент и изменил формулы:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = i \cdot N(\nu - \nu_0) \quad (\text{более точно: } \frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{i \cdot n(\nu - \nu_0)}{i \cdot n(\nu - \nu_0) + n(p - \text{тель})}); \quad (9.3)$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m; \quad (9.4)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m; \quad (9.5)$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T. \quad (9.6)$$

Электролиты называют **сильными**, если при $C_H = 1$ моль/дм³ $\alpha > 0,5$ (к ним относятся практически все растворимые соли (см. прилож., табл. ПЗ), HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, Ba(OH)₂ и др.), и **слабыми**, если при $C_H = 1$ моль/дм³ $\alpha < 0,5$ (CH₃COOH, HCN, H₂S, HNO₂, H₂CO₃, H₂SO₃, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ и др.; см. прилож., табл. П1).

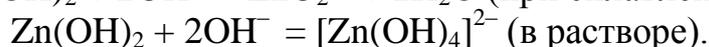
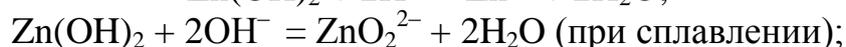
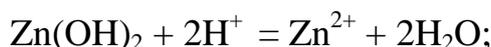
Закон разбавления Оствальда связывает константу равновесия диссоциации слабого электролита K_D с величиной степени диссоциации α при данной молярной концентрации C :

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha},$$

а для очень слабых электролитов (при $\alpha \ll 1$):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}. \quad (9.7)$$

Электролиты, проявляющие свойства и кислот, и оснований, называют амфотерными. Пример амфотерного соединения – гидроксид цинка Zn(OH)₂:



Ионные равновесия и реакции: реакции ионного обмена протекают в том случае, когда возможно образование менее диссоциированных продуктов, чем исходные вещества. При составлении ионных уравнений

принято сильные электролиты записывать в ионной форме, а слабые – в молекулярной. Например, для реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием ионное уравнение имеет вид



Равновесие диссоциации воды: для водных растворов ионное произведение K_W – величина, постоянная при данной температуре:

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ при } t = 25 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (9.8)$$

Водородный показатель – логарифмическая форма выражения молярной концентрации свободных ионов H^+ :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (9.9)$$

Значение $\text{pH} = 7$ соответствует нейтральной среде. Уменьшение pH ниже 7 отвечает повышению кислотности раствора, а увеличение больше 7 – усилению его щелочности:

← Усиление кислотности		Усиление щелочности →
-0—1—2—3—4—5—6—	-7-	-8—9—10—11—12—13—14—

Малорастворимые электролиты в растворе ионизированы. *Величина ионного произведения при данной температуре постоянна, ее называют произведением растворимости* (ПР). В общем виде для электролита состава A_xB_y

$$\text{ПР} = [\text{A}^{y+}]^x \cdot [\text{B}^{x-}]^y. \quad (9.10)$$

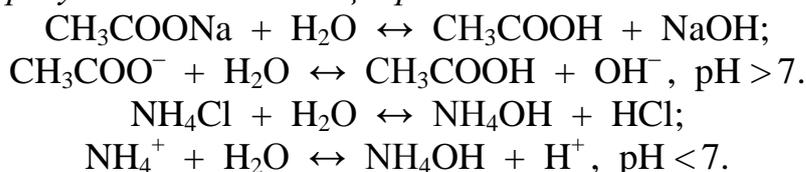
Соотношение между ПР и растворимостью (C , моль/дм³) представим на примере сульфида висмута (III):

$$\text{Bi}_2\text{S}_3_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow 2 \text{Bi}^{3+}_{(\text{р-р})} + 3 \text{S}^{2-}_{(\text{р-р})};$$

$$\text{ПР}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = (2C)^2 \cdot (3C)^3 = 108 C^5.$$

По справочным данным (см. прилож., табл. П2) $\text{ПР}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,0 \cdot 10^{-97}$.

Гидролиз солей – это процесс их ионного обмена с молекулами воды, при котором образуются малодиссоциированные соединения:



Доля подвергшихся гидролизу молекул называется *степенью гидролиза* h ($0 < h \leq 1$). Гидролитическое равновесие подчиняется закону действующих масс. *Константа гидролиза* K_2 представляет собой константу равновесия гидролиза, умноженную на постоянную 55,56 моль/дм³ (молярная концентрация H_2O). Для гидролиза ацетата

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \Rightarrow K_2 = \frac{K_W}{K_{\text{Д}}(\text{кисл.})}. \quad (9.11)$$

Аналогично для гидролиза соли слабого основания

$$K_2 = \frac{K_W}{K_{Д(осн)}}. \quad (9.12)$$

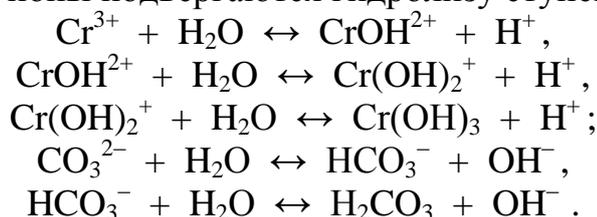
Для равновесия гидролиза справедливо соотношение, аналогичное закону Оствальда для диссоциации:

$$h = \sqrt{\frac{K_2}{C_{соли}}}. \quad (9.13)$$

Уравнение (9.13) применяют для расчета величины рН растворов гидролизующихся солей. Например, для соли слабой кислоты

$$h = \sqrt{\frac{K_W}{K_{Д(кисл.)} \cdot C_{соли}}}. \quad (9.14)$$

Многозарядные ионы подвергаются гидролизу ступенчато:



Обычно равновесие устанавливается после протекания гидролиза по первой ступени. Для протекания последующих стадий необходимо кипячение или нейтрализация раствора.

При совместном гидролизе катионов и анионов процесс взаимно усиливается и протекает необратимо до образования конечных продуктов:



10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными называют соединения, в которых можно выделить центральный атом (*комплексообразователь*), связанный с несколькими соседними атомами или группами атомов (*лигандами*), причем число связей комплексообразователя превышает число его неспаренных электронов. Комплексные соединения (КС) сохраняются в растворе и в кристаллическом состоянии.

Термины, используемые при обсуждении состава и строения КС, рассмотрим на примере соли *гексацианоферрата (II) калия* – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

ион-комплексообразователь – Fe^{2+} ;

лиганды – 6 ионов CN^- ;

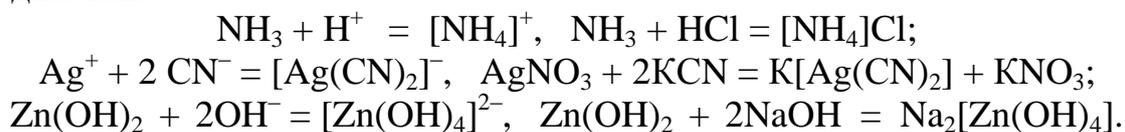
внешняя сфера – 4 иона K^+ ;

внутренняя сфера – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$;

координационное число (КЧ) комплексообразователя – 6.

Современная *теория строения комплексных соединений* базируется на координационной теории Вернера, главная идея которой – наличие у соединений *основных и дополнительных валентностей*. При участии последних комплексообразователь формирует ковалентные связи во внутренней сфере комплекса. Такие связи образуются по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов и вакантных орбиталей атомов (ионов) комплексообразователей.

Так, например, ионы H^+ ($1s^0$), Ag^+ ($5s^0 4d^{10} 5p^0$), Zn^{2+} ($4s^0 3d^{10} 4p^0$) имеют свободные (незанятые электронами) орбитали и, следовательно, проявляют способность к комплексообразованию. Частицы H_2O , NH_3 , OH^- , CN^- содержат атомы, владеющие свободными парами электронов, а значит, могут выступать в качестве лигандов. Взаимодействие комплексообразователя и лигандов приводит к образованию более сложных (*комплексных*) соединений:



Для объяснения окраски и магнитных свойств КС используется *теория кристаллического поля лигандов*. Согласно этой теории, энергия электронов на d -орбиталях центрального атома различна в зависимости от его КЧ и силы электростатического поля лигандов. Поле лигандов повышает энергию электронов на d -орбиталях комплексообразователя: чем ближе лиганд к орбитали, тем сильнее их отталкивание и выше энергия.

Из пяти d -орбиталей две ориентированы *по осям* (z^2 и $x^2 - y^2$), а три – *в промежутках между осями* (xy , xz , yz). В октаэдрических комплексах типа $[ML_6]^{n-}$ большее возмущение испытывают две d -орбитали, расположенные по осям. Они принимают состояние, обозначаемое как e_g . Три d -орбитали, расположенные в плоскостях между осями, испытывают меньшее воздействие (такое состояние обозначают t_{2g}). Их уровень энергии ниже, чем у орбиталей в состоянии e_g . Разность уровней энергии $\Delta = E(e_g) - E(t_{2g})$ называют *параметром расщепления*. Обычно он соответствует частоте видимой части спектра и определяет цвет КС.

Расщепляющее действие лигандов на d -орбитали центрального атома возрастает в ряду $Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < CN^- < CO$. Это так называемый *спектрохимический ряд лигандов*.

Лиганды Cl^- , F^- , OH^- обладают *слабым полем* и дают *незначительное расщепление*. Поэтому электроны, заполняя такие орбитали в соответствии с правилом Хунда, оказываются *неспаренными*. В результате комплекс обладает *высоким спином* и собственным магнитным моментом (*парамагнетик*).

Лиганды CO , CN^- создают *сильное поле* и *большое расщепление* d -подуровня. В этом случае заполнение e_g -орбиталей не будет происходить до тех пор, пока в соответствии с правилом Хунда не заполнятся все

t_{2g} -орбитали. Электроны оказывают преимущественно *спаренными*, поэтому комплекс получается *низкоспиновым* и зачастую не обладающим магнитным моментом (*диамагнетик*).

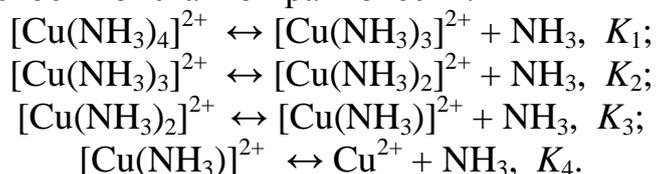
Название комплексного соединения составляют, указывая последовательно число лигандов по-гречески (1 – *моно-*, 2 – *ди-*, 3 – *три-*, 4 – *тетра-*, 5 – *пента-*, 6 – *гекса-*, 7 – *гепта-*, 8 – *окта-*, 9 – *нона-*, 10 – *дека-* и т. д.), наименование лиганда (Cl^- – *хлоро-*, CN^- – *циано-*, OH^- – *гидроксо-*, H_2O – *аква-*, NH_3 – *аммин-*, SCN^- – *родано-*, SO_3^{2-} – *сульфито-*, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – *оксалато-* и т. п.), комплексообразователь и его заряд. Называют КС, читая его состав справа налево:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ – гексароданоферрат(III) калия,
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородигидроксоплатинат(IV) аммония,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта(III),
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_2]$ – дицианодиаквамедь (для комплексных неэлектролитов степень окисления комплексообразователя не указывают).

Диссоциация комплексных соединений: при растворении КС диссоциация на комплексный ион и ионы внешней сферы (*первичная диссоциация*) протекает *практически полностью*. Например:



Диссоциация самого комплексного иона (*вторичная диссоциация*) протекает *лишь частично* ($\alpha < 1 \%$) и *ступенчато*, причем каждая ступень характеризуется своей константой равновесия:



Прочность комплекса обычно характеризуют полной константой равновесия его диссоциации, которая называется **константой нестойкости** (см. прилож., табл. П4):



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]},$$

причем $K_{\text{нест}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$.

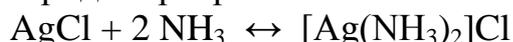
Чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем прочнее комплекс. Для характеристики прочности комплекса часто применяют также величину *константы устойчивости* $\beta = 1 / K_{\text{нест}}$. В этом случае чем больше β , тем прочнее комплекс.

При наличии в растворе нескольких видов лигандов в состав комплекса входит тот, который образует соединение с меньшим значением константы нестойкости (при одинаковом числе лигандов):



так как $K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,1 \cdot 10^{-21} < K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$.

Реакции комплексообразования и лигандного обмена с участием КС протекают в сторону образования менее диссоциированного продукта. Так, например, растворение хлорида серебра в аммиаке



происходит потому, что равновесная концентрация ионов Ag^+ над осадком AgCl в моль/дм³

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{PP_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

больше их концентрации в равновесии с NH_3 , рассчитываемой из константы нестойкости комплексного иона:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{нест}} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{0,1^2} = 9,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

В этом примере концентрации аммиака NH_3 и комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ для определенности приняты равными 0,1 моль/дм³.

Реакции ионного обмена могут быть использованы для установления координационной формулы комплексного соединения. Например, для соли, имеющей состав $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, по количеству образовавшегося осадка хлорида серебра можно определить число ионов Cl^- , находящихся во внешней сфере:



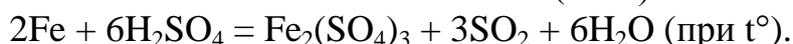
Поскольку в данном случае из 1 моля $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ образуется 2 моля AgCl , то, следовательно, в молекуле комплексного соединения во внешней сфере находятся два иона Cl^- , и исходная соль имеет координационную формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В соединениях элементы характеризуются степенью окисления. Это условный заряд, который имели бы атомы элемента при полном смещении электронов химических связей к более электроотрицательным из соседних атомов: H_2SO_4 (S^{+6}), KMnO_4 (Mn^{+7}), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{+6}).

11.1. Окислительно-восстановительные системы

Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, называют окислительно-восстановительными (ОВР):



$\text{Fe} - 3\bar{e} = \text{Fe}^{+3}$ – окисление – увеличение степени окисления;

$\text{S}^{+6} + 2\bar{e} = \text{S}^{+4}$ – восстановление – снижение степени окисления.

Типичные окислители – активные неметаллы (F_2 , O_2 , Cl_2) и элементы в максимальной степени окисления в составе соединений ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KCrO_4$, $KClO_4$, PbO_2 , H_2SO_4 , HNO_3).

Типичные восстановители – металлы и элементы в минимальной степени окисления в составе соединений (H_2S , KI).

Соединения, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления (H_2O_2 , KNO_2 , Na_2SO_3 , MnO_2), проявляют окислительно-восстановительную двойственность, т. е. могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от второго реагента.

Типы ОВР:

межмолекулярные – $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$;

внутримолекулярные – $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4 H_2O$;

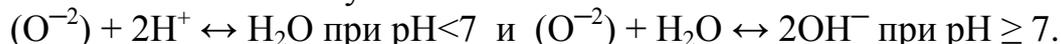
диспропорционирования – $Cl_2 + 2 KOH = KCl + KClO + H_2O$.

11.2. Методы подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим метод полуреакций (ионно-электронного баланса).

Изменение степени окисления приводит к изменению состава соединений. В перестройке ионов и молекул в растворах принимают участие ионы H^+ , OH^- и молекулы H_2O . Метод отражает роль среды в протекании ОВР. При его использовании нет необходимости рассчитывать степень окисления элемента. Это существенно облегчает подбор коэффициентов для реакций с участием сложных органических соединений (например, сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$) и в тех случаях, когда расчет степени окисления связан с определенными трудностями (например, в сульфидах одинакового состава FeS_2 и MoS_2 степени окисления атомов и металлов, и серы различны).

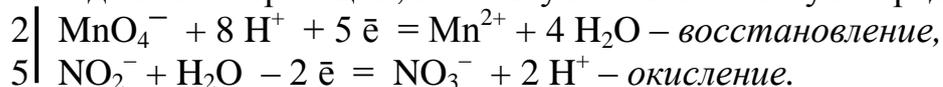
Для обеспечения баланса ионного состава в полуреакциях окисления и восстановления используют вспомогательные соотношения:



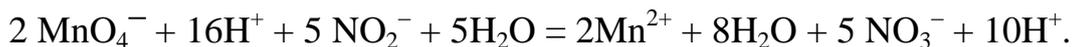
Воспользуемся этим методом для составления уравнений ОВР между $KMnO_4$ и KNO_2 , протекающих в различных средах. Окислитель MnO_4^- восстанавливается до различных форм в зависимости от кислотности среды: Mn^{2+} при $pH < 7$, MnO_2 при $pH = 7$ и MnO_4^{2-} при $pH > 7$ (см. прилож., табл. П8).

Кислая среда: $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow KNO_3 + MnSO_4 + \dots$

Находим окислитель и восстановитель и записываем для них ионные состояния до и после реакции, используя ионы и молекулы среды:



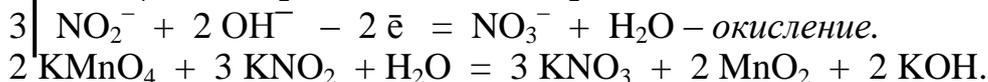
Суммируем уравнения:



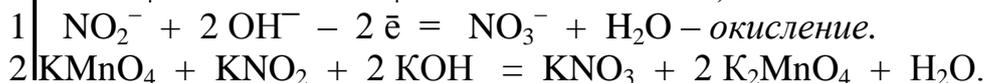
Окончательно в молекулярной форме:



Нейтральная среда: $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \dots$



Щелочная среда: $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$

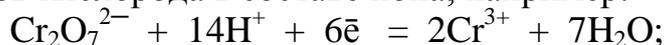


11.3. Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций

Приведенные выше три уравнения позволяют отметить некоторые закономерности ОВР и влияние среды на их протекание:

уменьшение кислотности и увеличение щелочности приводит к ослаблению окислительной активности KMnO_4 ;

в кислой среде облегчается полуреакция, связанная с уменьшением количества атомов кислорода в составе иона, например:

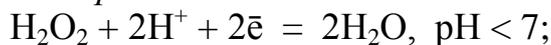


в щелочной среде облегчается полуреакция, связанная с увеличением числа атомов кислорода в составе иона, например:

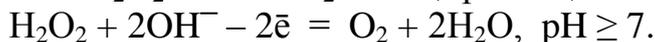
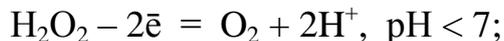


Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов H^+ на восстановление окислителя больше расхода ионов OH^- на окисление восстановителя.

Составим уравнения для ОВР с участием H_2O_2 при различных значениях рН. *Пероксид в роли окислителя:*



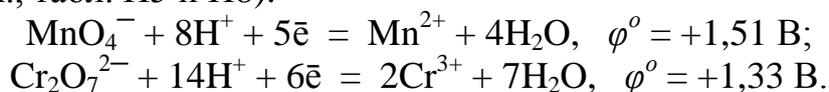
Пероксид в роли восстановителя:



11.4. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Активность окислителя или восстановителя оценивают при помощи величины *электродного потенциала полуреакции* φ , который можно измерить или рассчитать. В справочниках приводят величины стандартных

электродных потенциалов полуреакций (при 298 К и активности окисленной и восстановленной формы 1 моль/дм³). Сравним два типичных окислителя MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по величинам их стандартных потенциалов (см. прилож., табл. П5 и П8):



Поскольку потенциал первой полуреакции выше, то MnO_4^- является более сильным окислителем, чем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

ОВР может протекать самопроизвольно, если ее электродвижущая сила (ЭДС), т. е. разность потенциалов полуреакций восстановления и окисления, положительна:

$$E = \varphi_{\text{вос}} - \varphi_{\text{ок}} > 0.$$

Величина ЭДС связана с термодинамическими функциями:

$$\Delta G = -nFE; \quad nFE = RT \ln K_p,$$

где n – число электронов, принимаемых окислителем; K_p – константа равновесия обратимой ОВР; $F = 96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

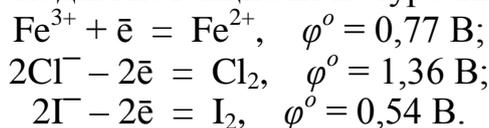
Для участника ОВР окислительно-восстановительный эквивалент рассчитывают по формуле $\mathcal{E}(X) = (1/n) X$, тогда $M_{\mathcal{E}}(X) = (1/n) M(X)$.

Пример

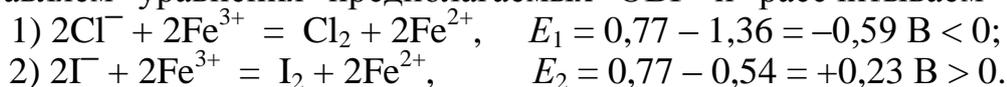
Определите, возможно ли окисление ионов Cl^- и I^- при помощи ионов Fe^{3+} .

Решение

В справочнике находим потенциалы полуреакций:

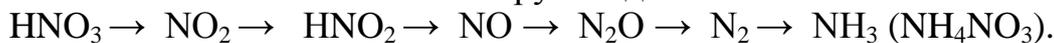


Составляем уравнения предполагаемых ОВР и рассчитываем их ЭДС:



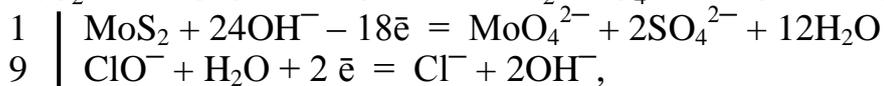
Первая реакция невозможна, а вторая протекает самопроизвольно.

Для ОВР с участием азотной кислоты при выборе продуктов восстановления окислителя полезно руководствоваться схемой

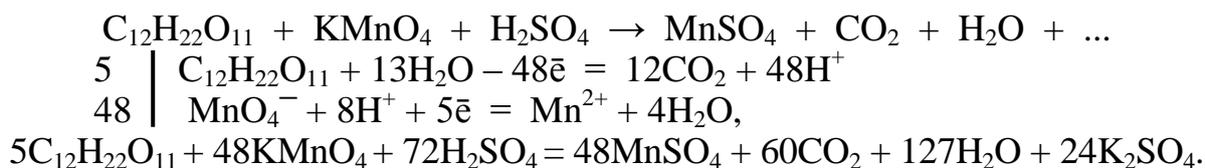


Чем выше активность восстановителя и меньше концентрация азотной кислоты и температуры, тем сильнее восстанавливается азот.

Рассмотрим окисление сульфида поливалентного металла в щелочной среде (взаимодействие MoS_2 со щелочным раствором NaClO):



Рассмотрим ОВР с участием органических соединений – окисление сахарозы кислым раствором перманганата калия:



12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрической форм энергии. При *электрохимической* реакции прямой контакт между реагирующими частицами заменяется контактом каждого из ее участников с электродом (металлом), принимающим или отдающим электроны.

В электрохимии изучаются реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или служащие источником ее получения.

12.1. Электродные потенциалы и гальванические элементы

Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется *электродом*. Рассмотрим равновесие, устанавливающееся после погружения металлической пластинки в раствор соли этого металла.

С участием молекул воды протекает обратимый процесс:



Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к отрицательному заряду на металле по отношению к раствору. Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл, который заряжается положительно. В любом случае возникает двойной электрический слой и появляется разность электрических потенциалов. Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы «металл – электролит» измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов. Для этого необходимо собрать *электрохимическую ячейку* или *гальванический элемент*.

Гальваническим элементом называется многофазная система, состоящая по меньшей мере из двух электродов (полуэлементов). В качестве примера рассмотрим цинк-серебряный гальванический элемент (рис. 12.1), состоящий из цинкового и серебряного полуэлементов.

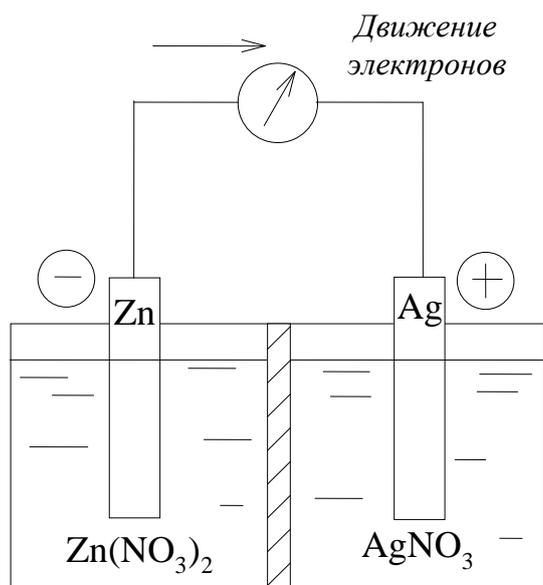
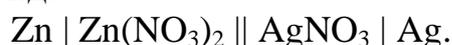


Рис. 12.1. Схема цинк-серебряного гальванического элемента

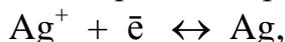
Этот гальванический элемент состоит из растворов, содержащих ионы Zn^{2+} и Ag^+ и разделенных пористой диафрагмой для того, чтобы обеспечить протекание тока без смешения растворов. В каждый из растворов опущен электрод из соответствующего металла. Границу раздела фаз «металл – раствор» обозначают символом «|», а электролитический контакт растворов – «||». Схему рассматриваемого элемента представляют в виде



В цинковом полуэлементе протекает реакция окисления, электрод является *анодом*. При протекании тока масса анода уменьшается за счет его растворения:



В серебряном полуэлементе протекает реакция восстановления



где электрод является *катодом*.

При протекании тока масса катода увеличивается за счет осаждения на его поверхности металла.

Суммарное уравнение реакции получается сложением полуреакций:



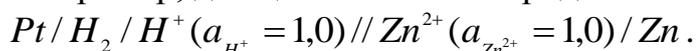
Направление протекания самопроизвольного процесса можно определить из величин *электродных потенциалов* полуэлементов.

Электродный потенциал – это разность потенциалов гальванического элемента, состоящего из исследуемого электрода и электрода сравнения, при условии, что ток во внешней цепи равен нулю. Измеренную в таких условиях разность потенциалов называют *электродвижущей силой* (коротко – ЭДС).

Стандартным электродом сравнения служит *стандартный водородный электрод*. Это газовый электрод, состоящий из платиновой проволоки, покрытой слоем платиновой черни, находящийся в атмосфере водорода под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов H^+ 1,0 моль/дм³. В соответствии с международным соглашением, потенциал такого электрода условно принят за нуль при любых температурах:

$$\varphi_{(H^+/1/2H_2)}^0 = 0,00V.$$

Для измерения электродного потенциала необходимо собрать гальванический элемент, состоящий из исследуемого электрода (всегда записывают справа) и стандартного водородного электрода (всегда записывают слева). Например, для цинкового электрода



ЭДС такого гальванического элемента называют *стандартным электродным потенциалом*, если измерения проводят при стандартных условиях (активности всех компонентов равны 1,0 моль/дм³; T = 298 К):

$$E^0 = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \varphi_{H^+/H_2}^0 = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 - 0 = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0.$$

Потенциал электрода зависит от состава электролита и температуры в соответствии с *уравнением Нернста*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{вос}},$$

где φ – потенциал в вольтах; φ^0 – стандартный электродный потенциал; $a_{ок}$ и $a_{вос}$ – активности потенциалопределяющих ионов в окисленном и восстановленном состоянии соответственно; n – число электронов, принимающих участие в данной электродной реакции; $F = 96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

При $T = 298$ К для металлических электродов уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]. \quad (12.1)$$

Стандартные электродные потенциалы для различных электродных реакций приведены в справочных таблицах (см. прилож., табл. П5, П8). Величина стандартного электродного потенциала характеризует стремление электродной реакции протекать в направлении восстановления иона. Чем больше величина электродного потенциала, тем вероятней протекание реакции восстановления. Восстановленная форма любого элемента (иона), имеющая меньшее значение электродного потенциала, будет восстанавливать окисленную форму элемента (иона), имеющего больший потенциал.

Стандартные электродные потенциалы для различных металлов, расположенные в порядке возрастания, называют **рядом напряжений металлов**, который совпадает с рядом *активностей металлов* (см. прилож., табл. П5). Этот ряд позволяет делать важные практические выводы об относительной окислительно-восстановительной способности металлов:

чем выше электродный потенциал, тем более сильным окислителем являются катионы металла; чем ниже электродный потенциал, тем более сильным восстановителем являются атомы металла;

металлы с более отрицательным потенциалом способны вытеснить (восстановить) из водных растворов солей металлы с более положительным потенциалом;

металлы с отрицательными электродными потенциалами могут вытеснять водород из кислот, металлы с $\varphi^0 > 0$ этим свойством не обладают.

Обсудим процессы, протекающие при работе *медно-цинкового гальванического элемента* (элемента Даниэля – Якоби; рис. 12.2). Сосуды разделены мембраной, пластинки металлов опущены в растворы их сульфатов.

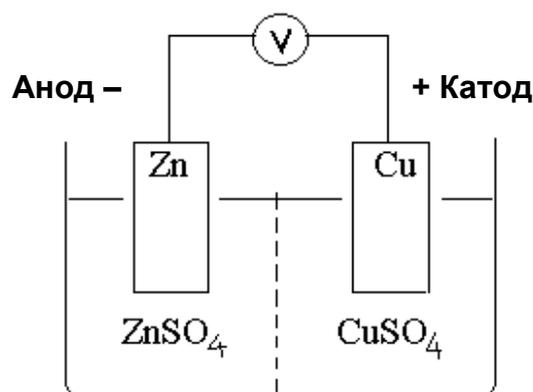
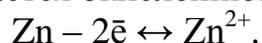


Рис. 12.2. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Краткая схема элемента:



В гальваническом элементе протекает ОВР с разделенными в пространстве стадиями окисления и восстановления. Цинк является более сильным восстановителем (его потенциал ниже, чем потенциал медного электрода), поэтому подвергается окислению:



Электрод, на котором протекает окисление, называют **анодом**. Свободные электроны с цинкового электрода по внешней цепи перемещаются на медный электрод, потенциал которого выше. Там протекает восстановление:



Электрод, на котором протекает восстановление, называют **катодом**. В гальваническом элементе катод заряжен положительно, а анод – отрицательно. Рассчитаем стандартную ЭДС элемента:

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{кат}} - \varphi^{\circ}_{\text{ан}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.} \quad (12.2)$$

Как уже упоминалось в разделе 11.4, для обратимых электродных процессов E° является критерием самопроизвольного протекания ОВР:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}, \quad (12.3)$$

откуда $nFE^{\circ} = RT \ln K_p$.

При работе элемента под воздействием протекающего через него тока происходит *отклонение потенциалов электродов от равновесных значений*, которое называется **поляризацией**. Она имеет несколько разновидностей. *Концентрационная поляризация* (рис. 12.3) связана с изменением концентрации ионов в приповерхностном слое раствора в соответствии с уравнением Нернста (у катода концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается, а у анода концентрация ионов Zn^{2+} возрастает по сравнению с равновесной). Концентрационную поляризацию можно существенно снизить перемешиванием, но полностью устранить нельзя.

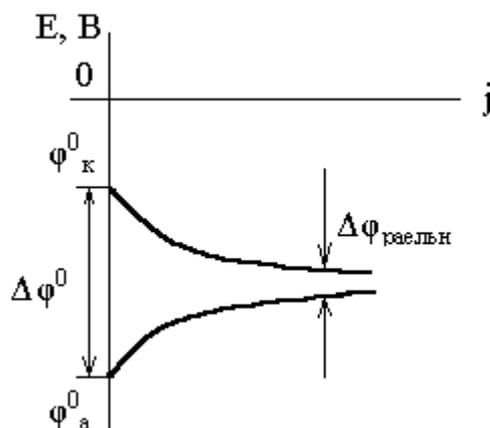


Рис. 12.3. Концентрационная поляризация электродов гальванического элемента (зависимость напряжения от плотности тока)

Химическая поляризация связана с образованием на поверхности электродов твердых продуктов (например, оксидов), изменяющих его потенциал.

При *газовой поляризации* причиной изменения потенциалов электродов является вуаль из пузырьков газа (H_2 , O_2 и др.). Ее устраняют, добавляя деполяризаторы – вещества, реагирующие с этими газами: перманганат калия KMnO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – при водородной поляризации; сульфит натрия Na_2SO_3 , фосфористую кислоту H_3PO_3 – при кислородной поляризации.

12.2. Химические источники тока

Химические источники тока – это устройства, вырабатывающие электрическую энергию за счет протекания ОВР. Основой конструкции химического источника тока является гальванический элемент с двумя электродами (на одном протекает окисление, на другом – восстановление), находящимися в контакте с электролитом (жидким или твердым).

Все химические источники тока делят на *гальванические элементы* (первичные элементы), *аккумуляторы* (вторичные элементы) и *топливные элементы*.

Рассмотренный выше медно-цинковый элемент является лабораторной моделью. Промышленного значения он не имеет. Наиболее распространен **марганцево-цинковый гальванический элемент** (рис. 12.4), обладающий компактностью, герметичностью, безопасностью и характеризующийся высокими значениями ЭДС и электрической емкости. Выпускается в виде разнообразных цилиндров (пальчиковый элемент) или дисков (пуговичный). При необходимости из таких элементов собирают батареи для повышения напряжения или силы тока.

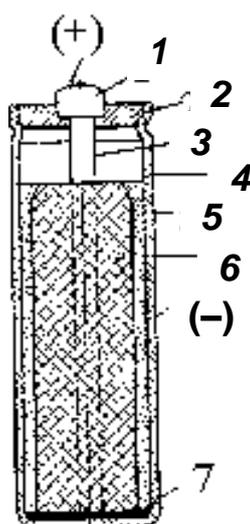
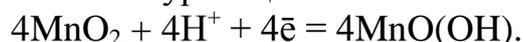


Рис. 12.4. Марганцево-цинковый элемент: 1 – латунный колпачок; 2, 7 – изоляция; 3 – угольный стержень; 4 – цинковый корпус; 5 – паста NH_4Cl ; 6 – паста MnO_2

На аноде протекает полуреакция окисления цинка: $2 \text{Zn} = 2\text{Zn}^{2+} + 4\bar{e}$ и далее: $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 + 4\text{H}^+$.

Электроны по внешней цепи перемещаются к катоду (угольный стержень, погруженный в тканевый пакет с оксидом марганца(IV) MnO_2), а по внутренней цепи туда диффундируют ионы H^+ .

На катоде протекает полуреакция:



Выделения водорода не происходит, так как MnO_2 – очень хороший деполяризатор.

Корпус приобретает отрицательный заряд, а угольный стержень – положительный. $E = 1,5$ В.

Основная реакция:



Простейшая модель *топливного элемента* (рис. 12.5) работает так. Потоки газов водорода (топливо) и кислорода (окислитель) контактируют через электропроводные мембраны, в полости между которыми находится раствор гидроксида калия KOH.

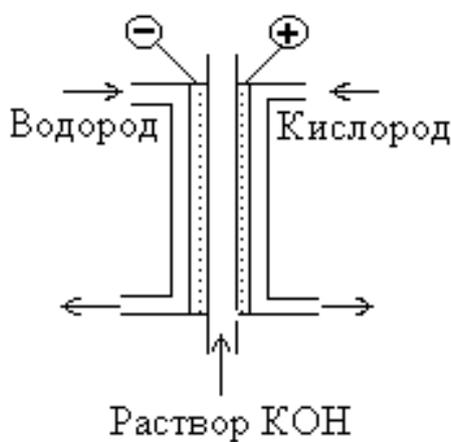
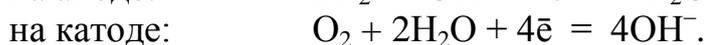
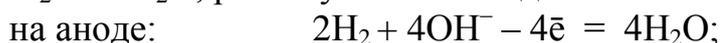


Рис. 12.5. Схема топливного водородно-кислородного элемента

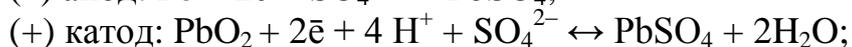
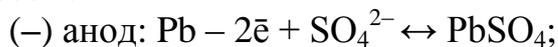
В кислородно-водородном топливном элементе протекает реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, реализуемая по стадиям:



Для топливных элементов получен самый высокий коэффициент полезного действия из известных источников тока. Распространение этих источников тока станет возможным после решения проблем получения материалов и катализаторов с заданными свойствами для этого вида устройств.

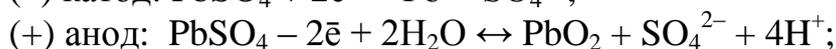
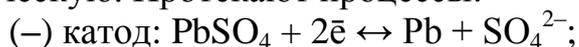
Аккумуляторы – регенерируемые источники тока. Наиболее распространены *кислотные* свинцовые аккумуляторы. В ячейстые пластины, изготовленные из хартблея (сплав Pb – Sb), запрессовывают способную затвердевать (вследствие образования глицерата свинца) пасту оксида свинца(IV) PbO_2 в глицерине. Пластины с пастой PbO_2 и чистые свинцовые пластины собирают через одну в батарее. В таком виде сухозаряженные аккумуляторы могут храниться довольно долго. Перед употреблением в них заливают раствор серной кислоты H_2SO_4 (плотностью $1,28$ г/см³), после чего используют.

При работе (разрядке) аккумулятор работает как гальванический элемент (химическая энергия превращается в электрическую). Протекают процессы:



суммарно: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (плотность электролита *снижается*, так как серная кислота расходуется).

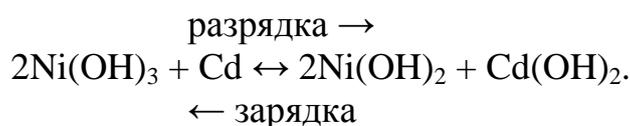
Истощенный аккумулятор подвергают зарядке. При зарядке аккумулятор работает как электролизер: электрическая энергия превращается в химическую. Протекают процессы:



суммарно: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (серная кислота высвобождается, поэтому плотность электролита *возрастает*).

Для одного элемента $E^\circ = 2,1 \text{ В}$. При хранении разряженных аккумуляторов, заполненных электролитом, происходит сульфатирование – кристаллизация PbSO_4 , что снижает их емкость.

Компактнее и безопаснее *щелочные аккумуляторы*. Они весьма разнообразны. Например, работа кадмиево-никелевого аккумулятора основана на реакциях:



Щелочные аккумуляторы имеют низкую удельную массу, герметичны. Однако они, как правило, выдерживают меньшее количество циклов зарядки и разрядки.

12.3. Электрохимическая коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов в результате физико-химического взаимодействия их с компонентами окружающей среды. Электрохимическая коррозия наблюдается в случае электрического контакта двух различных металлов с раствором электролита (рис. 12.6). При этом возникают микроскопические гальванические элементы (*гальванические пары*). Как и в любом гальваническом элементе, появляются анодные и катодные участки поверхности, на которых протекают процессы окисления и восстановления. Наличие двух металлов не является необходимым, микроскопические гальванические элементы могут возникать за счет энергетической неоднородности поверхности (дефекты, напряжения) или за счет различной концентрации электролита.

При электрохимической коррозии *анодным процессом* всегда является окисление металла с меньшим стандартным потенциалом



В результате происходит растворение металла и переход его в раствор, анод приобретает отрицательный заряд.

Электроны, освободившиеся на аноде, перемещаются к катодному участку, имеющему больший потенциал. Электроны расходуются в процессе восстановления окислителя из окружающей среды (*деполяризация*). В зависимости от состава электролита различают *водородную деполяризацию* при $\text{pH} < 7$:



и кислородную при $\text{pH} \geq 7$:



В качестве примера рассмотрим электрохимическую коррозию магния при его контакте с железом (рис. 12.6). По табл. П5 приложения определим стандартные электродные потенциалы магния Mg и железа Fe:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

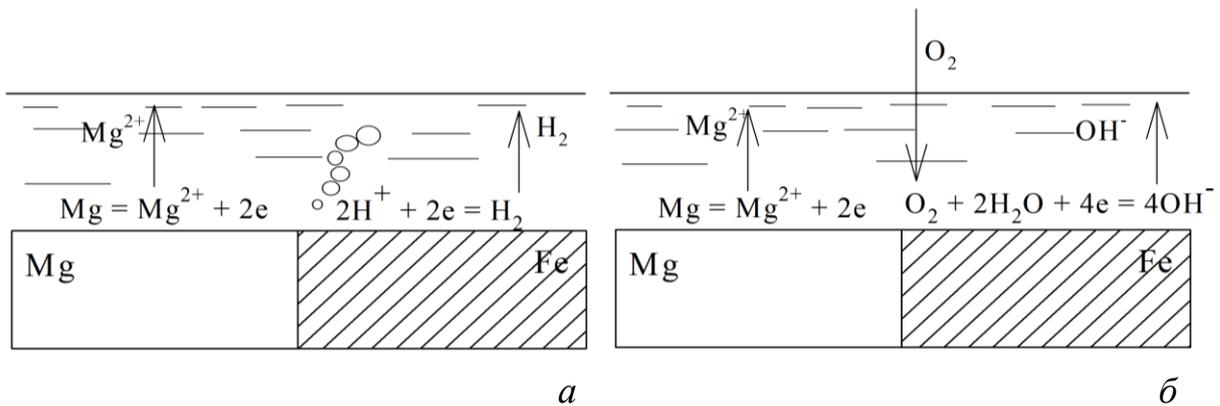


Рис. 12.6. Электрохимическая коррозия магния при контакте с железом:
 а – в растворе с $\text{pH} < 7$; б – в растворе с $\text{pH} \geq 7$

В паре с железом магний будет анодом, так как стандартный электродный потенциал магния меньше. Таким образом, магний окисляется, ионы магния переходят в раствор. Поверхность железа является катодом. В кислой среде ($\text{pH} < 7$) протекает полуреакция (12.4) и выделяется газообразный водород. В нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) восстанавливается кислород O_2 согласно схеме (12.5).

Для защиты от коррозии используют различные методы, например, применяют *протекторы* – металлы, имеющие величину потенциала меньшую, чем любой металл из состава защищаемой конструкции. Протектор находится в контакте с конструкцией и служит анодом. Он окисляется, а его электроны поступают на катод (материал конструкции), где происходит восстановление окислителя из окружающей среды.

12.4. Электролиз водных растворов электролитов

Электролизом называют совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного тока через расплав или раствор электролита. Схема электролизера приведена на рис. 12.7.

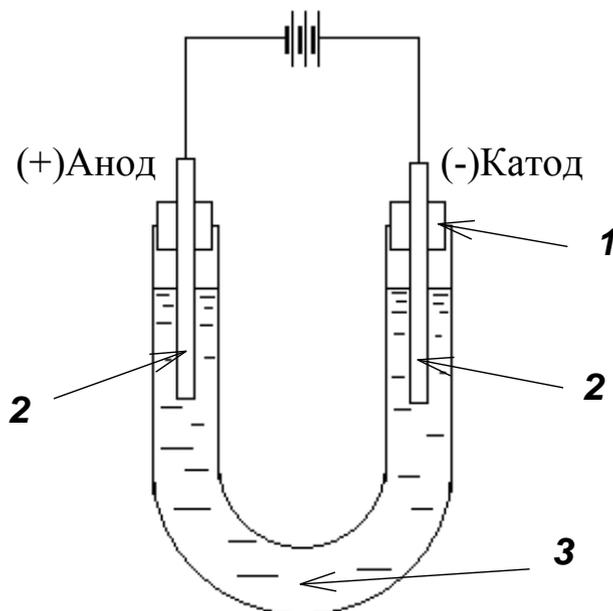
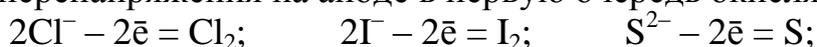


Рис. 12.7. Схема лабораторного электролизера:
1 – пробки; 2 – графитовые электроды; 3 – раствор электролита

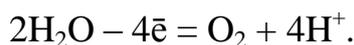
В процессе электролиза при приложении к ячейке постоянного напряжения от внешнего источника тока химическая реакция протекает в направлении, *противоположном* самопроизвольному. На отрицательно заряженном катоде протекает полуреакция восстановления, а на положительно заряженном аноде – полуреакция окисления.

Поскольку при электролизе водных растворов электролитов на каждом из электродов возможно протекание нескольких конкурирующих процессов, то для определения их последовательности необходимо руководствоваться следующими правилами:

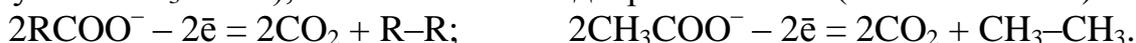
1. На *аноде* в первую очередь окисляется наиболее сильный восстановитель (восстановленная форма той полуреакции, потенциал которой меньше). Если анод активный (растворимый), например медный, то окисляется материал анода: $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$. Если в растворе присутствуют анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , NCS^-), то с учетом перенапряжения на аноде в первую очередь окисляются они:



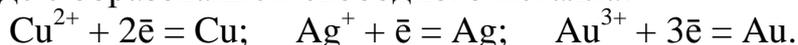
вода при этом не окисляется. Если в растворе содержатся анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др., кроме RCOO^-), а также анионы F^- , то на аноде происходит окисление воды:



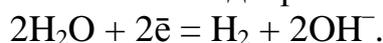
Гидроксид-ионы окисляются так: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Если в растворе присутствуют анионы органических карбоновых кислот RCOO^- (например, уксусной CH_3COO^-), то окислению подвергаются они (*синтез Кольбе*):



2. На *катоде* в первую очередь восстанавливается наиболее сильный окислитель (окисленная форма той полуреакции, потенциал которой выше). Катионы малоактивных металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+}) восстанавливаются на катоде с образованием свободного металла:



Катионы активных металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) на катоде не восстанавливаются; восстановлению подвергаются молекулы воды:



При электролизе водных растворов солей металлов средней активности (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) на катоде одновременно протекают оба процесса – восстановления катионов металла и восстановления воды. При электролизе водных растворов кислот на катоде выделяется водород: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

Количественные соотношения электролиза были установлены М. Фарадеем в 1836 г. Согласно *первому закону Фарадея*, масса прореагировавшего на электроде вещества пропорциональна затраченному количеству электричества:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t,$$

где k – электрохимический эквивалент, г/Кл; Q – количество электричества, Кл; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с.

Электрохимический эквивалент рассчитывают из соотношения

$$k = M / (n \cdot F),$$

где M – молярная масса окислителя или восстановителя; n – число электронов, участвующих в полуреакции на данном электроде; F – постоянная Фарадея.

На *практике* масса образовавшегося или прореагировавшего на электроде вещества всегда меньше *теоретически* рассчитанной по закону Фарадея, поскольку неизбежны потери электричества, связанные с нагреванием электролизера и протеканием параллельных реакций. В практических расчетах вводят поправку, которая называется *коэффициентом выхода по току*:

$$\eta = m_{\text{факт}} / m_{\text{теор}}; \quad \eta \leq 1. \quad (12.6)$$

Второй закон Фарадея применяют для последовательно соединенных электролизеров (рис. 12.8).

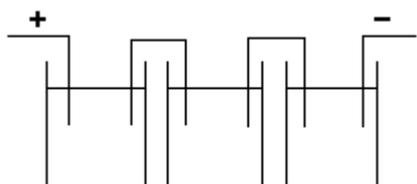


Рис. 12.8. Схема последовательного подключения электролизеров

Такая схема часто применяется в технологии. Она позволяет добиться высокой эффективности процесса при пониженной силе тока, подаваемого на электролизную ванну.

Поскольку электрохимические эквиваленты относятся между собой как химические эквиваленты

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}},$$

то справедлив закон: в последовательно соединенных электролизерах отношение масс выделившихся на электродах веществ равно отношению их эквивалентных масс (второй закон Фарадея иногда считают следствием первого):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}}. \quad (12.7)$$

В выражении (12.7) массы можно заменить соответствующими объемами.

Из законов Фарадея следует, что при пропускании через электролизер $F = 96\,485$ Кл электричества на каждом электроде прореагирует или выделится одна эквивалентная масса вещества.

Практическое применение электролиза:

получение активных металлов: алюминий получают электролизом его расплава в криолите $K_3[AlF_6]$; натрий, калий, кальций и другие активные металлы в промышленности получают электролизом расплавов их хлоридов, при этом попутно выделяется хлор;

электрохимический синтез соединений включает производство H_2O_2 (путем анодного окисления сульфатов до пероксодисульфатов), $KMnO_4$, $NaOH$, H_2 , O_2 , Cl_2 и многих других веществ;

электрохимическое рафинирование металлов – в производстве Cu , Ni , Au , Pt и др.: черновой металл делают растворимым анодом, а очищенный осаждают на катоде;

травление поверхности металлов: его проводят с целью очистки поверхности, например, окалины с листа, полученного на прокатном стане. При катодном травлении окалина отваливается образующимися под ней пузырьками водорода ($2H^+ + 2\bar{e} = H_2$), при анодном – происходит частичное растворение металла;

анодное электрополирование: основано на том, что наиболее высокая скорость анодного растворения металла наблюдается на выступах, образовавшихся под действием режущего инструмента или абразива (на выступах формируется наибольшая плотность тока);

размерная обработка деталей (электрофрезерование): позволяет обрабатывать очень твердые сплавы путем анодного растворения участков непосредственно под катодом заданной формы (в межэлектродное пространство подается электролит);

анодное оксидирование (анодирование): используют для повышения твердости, коррозионной стойкости и придания декоративного вида изделиям; состав электролита и плотность тока подбирают такими, чтобы на поверхности анода получилась пленка оксида заданной структуры и толщины;

нанесение металлических покрытий (гальваностегия): в технологии машиностроения широко распространены никелирование, хромирование, цинкование, золочение и т. п.; изделие полируют, обезжиривают, протравливают, наносят подложку (меднят или никелируют), а потом катодным осаждением наносят слой основного покрытия;

получение копий изделий сложной формы (гальванопластика), которые невозможно получить другими методами: гипсовую или деревянную форму покрывают угольной пастой, затем на нее проводят катодное осаждение металла и получают изделие, точно воспроизводящее все детали формы.

13. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ

К *s*- и *p*-элементам относятся элементы IA–VIIIA групп Периодической системы Д.И. Менделеева. В атомах этих элементов происходит заполнение электронами *s*- и *p*-подуровней наружного электронного слоя соответственно.

С увеличением порядкового номера элемента радиус атома в главных подгруппах возрастает (причина – увеличение числа электронных слоев), а в периодах – убывает (усиливается притяжение валентных электронов к ядру с ростом его заряда). Поэтому металлические свойства элементов (способность окисляться с образованием простого катиона) с ростом порядкового номера в главных подгруппах усиливаются, а в периодах – ослабевают. И наоборот, неметаллические свойства, т. е. способность атома элемента восстанавливаться с образованием простого аниона, с ростом порядкового номера в периодах возрастают, а в главных подгруппах – уменьшаются.

Для металлов характерно образование основных оксидов и оснований, а для неметаллов – кислотных оксидов и кислот. С увеличением порядкового номера элемента в периодах основные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные – возрастают. Наоборот, в главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются, а кислотные – ослабевают.

13.1. Химия s-элементов

13.1.1. Водород

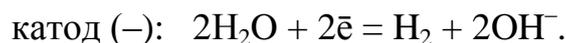
Химия водорода во многом отличается от химии других элементов, что обусловлено одноэлектронностью его атомов и отсутствием промежуточных электронных слоев (конфигурация – $1s^1$). По ряду свойств водород похож на элементы IA подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева, но в большей степени проявляет сходство с элементами VIIA группы (галогенами).

В свободном состоянии водород H_2 в небольших количествах содержится в вулканических и некоторых природных газах. Он входит в состав воды, бурых и каменных углей, нефти, животных и растительных организмов.

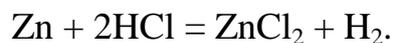
Промышленные способы получения водорода H_2 основаны на каталитическом взаимодействии метана CH_4 и CO с водяным паром:



Используется также электролиз водных растворов щелочей и хлоридов активных металлов:



В основе лабораторных способов получения водорода H_2 лежит восстановление металлами различных водородсодержащих соединений: воды H_2O , кислот, щелочей, например, взаимодействие цинка с хлороводородной кислотой:



Водород – это неметаллический элемент. С неметаллами он образует ковалентные соединения (со степенью окисления – +1), а с металлами – ионные соединения (со степенью окисления –1). Известны также соединения водорода с металлическим типом связи.

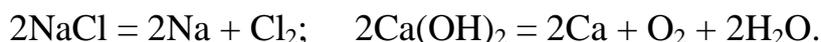
При обычных условиях H_2 относительно малоактивен и взаимодействует лишь с наиболее активными неметаллами. При нагревании он реагирует с металлами, многими неметаллами и сложными веществами.

13.1.2. Элементы IA и IIА групп

Элементы литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr составляют IA группу Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Их общее название – *щелочные металлы*. На валентном электронном уровне всех элементов этой группы содержится по одному электрону (валентная электронная конфигурация – ns^1); вследствие этого в соединениях все щелочные металлы проявляют степень окисления +1.

Элементы бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra составляют IIА группу Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Элементы кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra имеют групповое название – *щелочноземельные металлы*. Валентный уровень атомов элементов IIА группы содержит по два электрона (ns^2), поэтому степень окисления этих элементов в соединениях +2. Металлические свойства элементов IIА группы выражены слабее, чем у элементов IA группы.

Получение щелочных и щелочноземельных *металлов* в свободном виде возможно только путем электролиза расплава их галогенидов или гидроксидов:

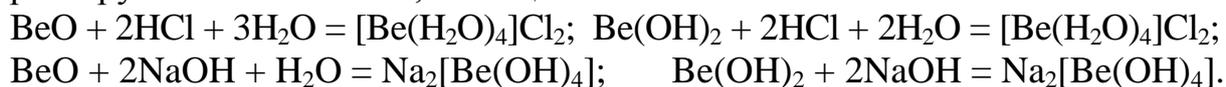


Характерные реакции металлов IA и IIА групп связаны с их высокой восстановительной способностью. С водой они реагируют с образованием гидроксидов и выделением водорода H_2 :



При окислении на воздухе щелочные металлы образуют различные *кислородные соединения*: литий Li – оксид Li_2O , натрий Na – пероксид Na_2O_2 , а калий K, рубидий Rb и цезий Cs – надпероксиды KO_2 , RbO_2 и CsO_2 . Металлы IIА группы с кислородом O_2 образуют оксиды MO.

Оксиды щелочных металлов M_2O являются типичными основными оксидами, а гидроксиды MOH – типичными щелочами. Оксиды и гидроксиды элементов IIА группы (кроме бериллия Be) проявляют основные свойства. Оксид и гидроксид бериллия Be амфотерны, т. е. реагируют и с кислотами, и со щелочами:



Металлы IA и IIА групп, проявляя высокую химическую активность, образуют *бинарные соединения*: с водородом – гидриды MH и MH_2 , с азотом – нитриды M_3N и M_3N_2 , с галогенами – галогениды MG и MG_2 , с углеродом – ацетилениды M_2C_2 и MC_2 , с серой – сульфиды M_2S и MS и т. д.

Соли щелочных металлов, за исключением некоторых солей лития (LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4), хорошо растворимы в воде. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов гидролизу не подвергаются. Катионы бериллия Be^{2+} и в меньшей степени магния Mg^{2+} вступают в обменное взаимодействие с водой.

По многим физико-химическим свойствам *литий* обнаруживает большее сходство с магнием (элементом, находящимся в Периодической системе Д.И. Менделеева по диагонали от него), чем со своим непосредственным электронным аналогом – натрием. Химические свойства бериллия напоминают свойства алюминия.

13.2. Химия *p*-элементов

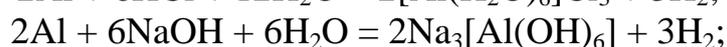
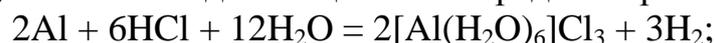
13.2.1. Элементы IIIA группы

Элементы бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl составляют IIIA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Строение валентного электронного уровня у атомов этих элементов одинаково – ns^2np^1 , поэтому для них характерны степени окисления в соединениях +3 и +1. По химическим свойствам бор В – неметалл; алюминий Al, галлий Ga и индий In проявляют как металлические, так и неметаллические свойства, причем при переходе от алюминия Al к индию In металлические свойства усиливаются; таллий Tl является типичным металлом.

Бор В окисляется азотной кислотой HNO_3 в растворе до H_3BO_3 :



Алюминий Al, будучи амфотерным элементом, взаимодействует с кислотами, анионы которых не проявляют окислительных свойств (HCl , HBr , HI и т. п.), а также с водой в щелочной среде с образованием солей:



На холоде алюминий пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами. Бор и алюминий реагируют с кислородом, галогенами, серой, азотом и др., при этом образуются оксиды B_2O_3 и Al_2O_3 , галогениды BG_3 и AlG_3 , сульфиды B_2S_3 и Al_2S_3 , нитриды BN и AlN и т. д.

Бор В получают в промышленности магниотермическим методом ($\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 2\text{B} + 3\text{MgO}$) либо термическим разложением диборана B_2H_6 . Получение алюминия Al ведут электролизом расплава Al_2O_3 в $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, при этом на катоде выделяется алюминий, а на аноде – кислород O_2 .

Оксиды элементов IIIA группы при сплавлении со щелочами образуют соли: бораты, алюминаты, галлаты и т. д. При обработке оксидов кислотами алюминий, галлий, индий и таллий переходят в раствор в виде катионов. Оксид и гидроксид бора – кислотные; оксиды и гидроксиды алюминия, галлия и индия амфотерны; Tl_2O и TlOH проявляют основные свойства.

Из *солей*, содержащих бор, наиболее распространенной является тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Он образуется при растворении в горячей воде метабората натрия NaBO_2 ($4\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$) или при нейтрализации очень слабой борной кислоты H_3BO_3 ($4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$).

Катионы алюминия Al^{3+} , галлия Ga^{3+} и индия In^{3+} в водном растворе гидролизуются (среда кислая).

13.2.2. Элементы IVA группы

Элементы углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb составляют IVA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Общая электронная формула валентного уровня атомов этих элементов – ns^2np^2 , преобладающие степени окисления элементов в соединениях – +2 и +4. По электроотрицательности элементы углерод и кремний относят к неметаллам, а германий, олово и свинец – к элементам, проявляющим как металлические, так и неметаллические свойства, причем металлические свойства от германия к свинцу возрастают по мере увеличения порядкового номера. Поэтому в соединениях олова(IV) и свинца(IV) химические связи ковалентны, для свинца(II) и в меньшей степени для олова(II) известны ионные кристаллы. В ряду элементов от углерода к свинцу устойчивость степени окисления +4 уменьшается, а степени окисления +2 – растет. Соединения свинца(IV) – сильные окислители, соединения остальных элементов в степени окисления +2 – сильные восстановители.

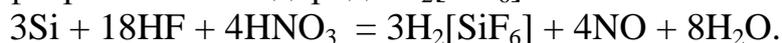
Простые вещества – углерод С, кремний Si и германий Ge – химически довольно инертны и не реагируют с водой и теми кислотами, которые проявляют окислительные свойства только за счет иона H^+ (например, с хлороводородной кислотой HCl). Олово Sn и свинец Pb также не реагируют с водой, но под действием кислот, чьи анионы проявляют окислительные свойства (например, азотной кислоты HNO_3 или концентрированной серной H_2SO_4), переходят в раствор в виде аквакатионов олова(II) и свинца(II). Щелочами углерод в раствор не переводится, кремний переводится с трудом, а германий реагирует со щелочами только в присутствии окислителей. Олово и свинец реагируют с водой в щелочной среде, переходя в гидроксокомплексы олова(II) и свинца(II):



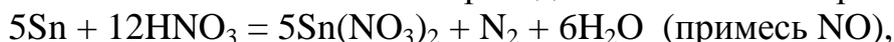
Реакционная способность простых веществ IVA группы усиливается при повышении температуры. Так, при нагревании все они реагируют с металлами и неметаллами, а также с HNO_3 , H_2SO_4 (конц.) и другими. В частности, концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет углерод С до CO_2 :



Кремний Si химически растворяется в смеси HNO_3 и HF, превращаясь в гексафторосиликат водорода $H_2[SiF_6]$:



Разбавленная азотная кислота переводит олово Sn в нитрат олова(II):



а концентрированная – в гидратированный оксид олова(IV), называемый β -оловянной кислотой:



Свинец под действием горячей азотной кислоты образует нитрат свинца(II):

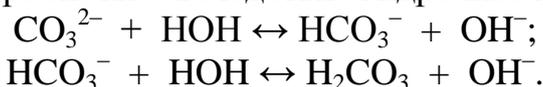


в то время как холодная азотная кислота пассивирует поверхность этого металла (образуется оксидная пленка).

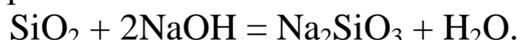
Химия углерода *C* – это, главным образом, химия органических соединений. Из неорганических производных углерода следует упомянуть карбиды – солеобразные (такие как CaC_2 или Al_4C_3), ковалентные (SiC) и металлоподобные (например, Fe_3C и WC). Многие солеобразные карбиды полностью гидролизуются с выделением углеводородов (метана, ацетилена и других):



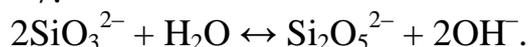
Углерод *C* образует два оксида: CO и CO_2 . CO – сильный восстановитель и несолеобразующий оксид. CO_2 – кислотный оксид, в водном растворе существует в виде моногидрата $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 . Растворимые соли угольной кислоты H_2CO_3 – карбонаты и гидрокарбонаты – вследствие гидролиза имеют $\text{pH} > 7$:



Кремний Si в степени окисления +4 входит в состав SiO_2 и весьма многочисленных и часто очень сложных по строению и составу силикатных ионов (SiO_4^{4-} ; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ и др.), элементарным фрагментом которых является тетраэдрическая группа $[\text{SiO}_4]$. Диоксид кремния – кислотный оксид, он реагирует со щелочами при сплавлении и в растворе:



Водные растворы силикатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют $\text{pH} > 7$:

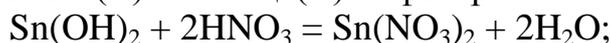


Олово Sn и *свинец Pb* в степени окисления +2 образуют оксиды SnO и PbO . Оксид олова(II) термически неустойчив и разлагается:

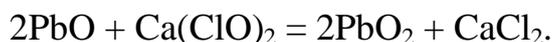


тогда как оксид свинца(II), наоборот, очень устойчив.

Гидроксиды олова(II) и свинца(II) амфотерны:



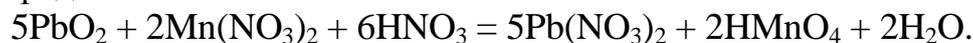
Оксиды олова(IV) и свинца(IV) амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Им отвечают полигидраты $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, переходящие в раствор в виде гидроксокомплексов под действием избытка щелочей. Оксид олова(IV) образуется при сгорании олова Sn на воздухе, а оксид свинца(IV) можно получить только при действии на соединения свинца(II) сильных окислителей:



Соединения олова(II) проявляют восстановительные свойства, особенно сильные в щелочной среде:



а соединения свинца(IV) – окислительные свойства, особенно сильные в кислой среде:



13.2.3. Элементы VA группы

Элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi составляют VA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Валентный уровень атомов отвечает электронной формуле ns^2np^3 . Азот N – третий по электроотрицательности элемент (после фтора и кислорода). Фосфор P и мышьяк As – неметаллы, сурьма Sb проявляет свойства как металла, так и неметалла, а у висмута Bi преобладают металлические свойства.

Элементы VA группы проявляют в соединениях степени окисления от –3 до +5. Высшая степень окисления +5 для висмута Bi неустойчива. Соединения висмута(V) проявляют окислительные свойства, особенно сильные в кислой среде. Переход от висмута(III) к производным висмута(V) происходит только под действием очень сильных окислителей.

Все элементы VA группы (за исключением висмута Bi) образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$, имеющие кислотный характер. Им соответствуют сильная азотная кислота HNO_3 , слабые ортофосфорная H_3PO_4 и мышьяковая H_3AsO_4 кислоты, а также малорастворимый в воде полигидрат $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который переходит в раствор в виде аквагидроксикомплекса $[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]$, обладающего слабокислотными свойствами. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ существуют для всех элементов VA группы. В качестве гидроксидов им отвечают слабые кислоты HNO_2 , $\text{H}_2(\text{P}\text{HO}_3)$ и H_3AsO_3 ; сурьма(III) образует амфотерный полигидрат $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У гидроксида висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ преобладают основные свойства.

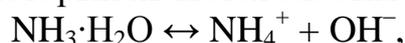
Степень окисления –3 азот N, фосфор P, мышьяк As и сурьма Sb проявляют в водородных соединениях ЭH_3 . Эти соединения образуют ониевые катионы ЭH_4^+ (Э – N, P и As). Все они, кроме катиона аммония, малоустойчивы.

Из простых веществ VA группы только газообразный азот не реагирует с азотной кислотой. Твердые фосфор P и мышьяк As окисляются ею до H_3PO_4 и H_3AsO_4 , сурьма Sb реагирует с концентрированной и разбавленной HNO_3 , образуя $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Висмут Bi взаимодействует только с разбавленной HNO_3 , образуя $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, в то время как концентрированная азотная кислота его пассивирует. В ряду стандартных электродных потенциалов висмут Bi

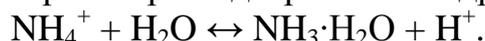
стоит правее водорода, поэтому с кислотами, чьи анионы не проявляют окислительные свойства, не реагирует.

Азот образует несколько водородных соединений: аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , гидроксилмин NH_2OH и азидоводород HN_3 ; кроме NH_3 , все они термически малоустойчивы.

Аммиак присоединяет воду с образованием гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*устар.* «гидроксид аммония»), который является слабым основанием:

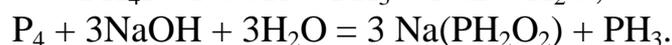
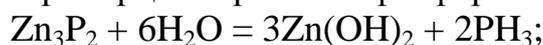


поэтому соли аммония в растворе подвергаются гидролизу (среда кислая):



Аммиак NH_3 с солями различных металлов образует комплексные соединения – аммиакаты (например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$).

Водородное соединение фосфора PH_3 (фосфин) образуется при необратимом гидролизе фосфидов (например, Zn_3P_2), разложении солей фосфония или в реакции диспропорционирования фосфора в щелочной среде:



Кислородные соединения азота существуют для всех его положительных степеней окисления от +1 до +5.

Азотистая кислота HNO_2 в водном растворе является слабым электролитом; в чистом виде она не получена. Азотистая кислота HNO_2 и ее соли – нитриты – содержат атомы азота в промежуточной степени окисления +3, поэтому в ОВР могут играть роль как окислителя (например, $2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), так и восстановителя (например, $5\text{KNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$).

Окислительно-восстановительные свойства нитритов значительно сильнее проявляются в кислой среде.

Азотная кислота HNO_3 в водном растворе – сильный электролит. Концентрированная – типичный окислитель, который восстанавливается до NO_2 :



По мере разбавления азотной кислоты HNO_3 , участвующей в ОВР, доля продуктов ее восстановления с более низкими степенями окисления (NO , N_2O , N_2 , NH_4^+ и др.) возрастает:



На состав продуктов восстановления азотной кислоты HNO_3 влияет также и сила восстановителя. Чем она выше, тем более полно протекает восстановление:



Соли азотной кислоты – нитраты – термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Нитраты активных металлов (расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов слева до магния Mg), кроме лития Li, образуют соответствующий нитрит и выделяют кислород O₂:



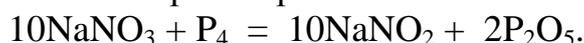
Нитраты металлов, расположенных в этом ряду от магния Mg до меди Cu, а также литий Li переходят в соответствующий оксид и образуют NO₂ и O₂:



Нитраты благородных металлов (расположены в ряду стандартных электродных потенциалов справа от меди Cu) образуют металл, NO₂ и O₂:



При сплавлении все нитраты проявляют окислительные свойства:



Фосфор в степени окисления +1 образует слабую одноосновную фосфиновую кислоту HO–PH₂=O, а в степени окисления +3 – слабую двухосновную фосфовую кислоту (HO)₂PH=O. Обе кислоты и их соли являются восстановителями.

Фосфор в степени окисления +5 образует гигроскопичный декаоксид тетрафосфора P₄O₁₀, который, постепенно присоединяя воду, переходит в кислоты: полиметафосфорные (HPO₃)_x, дифосфорную H₄P₂O₇ и ортофосфорную H₃PO₄. Все кислоты фосфора(V) в водном растворе – слабые электролиты. Для ортофосфорной кислоты H₃PO₄ известны средние и кислые соли: M₃PO₄ – ортофосфаты, M₂HPO₄ – гидроортофосфаты, MH₂PO₄ – дигидроортофосфаты. Большинство ортофосфатов малорастворимы в воде H₂O; растворы ортофосфатов и гидроортофосфатов щелочных металлов имеют pH > 7, тогда как pH растворов дигидроортофосфатов меньше 7: PO₄³⁻ + H₂O ↔ HPO₄²⁻ + OH⁻; H₂PO₄⁻ ↔ HPO₄²⁻ + H⁺.

Фосфорные кислоты и их соли содержат фосфор в устойчивой степени окисления +5 и окислительными свойствами не обладают.

13.2.4. Элементы VIA группы

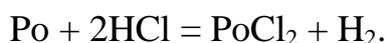
Элементы кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po составляют VIA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Групповое название этих элементов – *халькогены*, хотя кислород часто рассматривают отдельно. Валентный уровень атомов отвечает электронной формуле ns²np⁴. Кислород – второй по электроотрицательности элемент (после наиболее электроотрицательного фтора). Его устойчивая степень окисления составляет –2; положительная степень окисления у кислорода проявляется только в соединениях с фтором. Остальные элементы VIA группы (кроме полония Po) проявляют в соединениях степени окисления –2, +4 и +6, причем для серы устойчива степень окисления +6, а для

остальных элементов – +4. Степень окисления полония Po в соединениях – +2. Судя по значениям электроотрицательности, кислород O и сера S – неметаллы, селен Se, теллур Te и полоний Po – амфотерные элементы с преобладанием неметаллических (селен Se, теллур Te) или металлических свойств (полоний Po).

Термическая устойчивость *водородных соединений* элементов VIA группы в ряду $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ падает, восстановительные свойства этих соединений возрастают. В водном растворе сероводород, селеноводород и теллуrowодород – слабые двухосновные кислоты.

Восстановительные свойства *кислородных соединений* серы, селена и теллура в степени окисления +4 понижаются с ростом порядкового номера элемента (например, SO_2 – более сильный восстановитель, чем SeO_2). В качестве гидроксидов кислотным оксидам $ЭO_2$ отвечают $SO_2 \cdot nH_2O$, H_2SeO_3 и H_2TeO_3 , которые в водном растворе являются слабыми кислотами. Кислородные соединения серы, селена и теллура в степени окисления +6 $ЭO_3$ и отвечающие им кислоты H_2SO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 проявляют окислительные свойства, причем самые сильные окислители – соединения селена.

Простые вещества элементов VIA группы (кроме полония Po) при обычных условиях не реагируют с водой H_2O и кислотами, проявляющими окислительные свойства только за счет ионов водорода (HCl , HBr , HI и т. п.). Полоний Po же этими кислотами легко переводится в раствор:



В щелочной среде сера, селен и теллур склонны к диспропорционированию: $3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$.

Кислород известен в двух аллотропных формах: O_2 и O_3 (озон). Водородные соединения кислорода – это вода H_2O и пероксид водорода H_2O_2 . В молекуле пероксида водорода H_2O_2 имеется ковалентная связь $O-O$, а степень окисления кислорода равна –1.

Вода H_2O является слабым электролитом, лишь в незначительной степени диссоциирующим с образованием гидроксид-ионов OH^- и ионов гидроксония H_3O^+ . Многие аномальные физико-химические свойства жидкой воды и льда обусловлены образованием водородных связей. По химическим свойствам вода – довольно активное вещество, реагирующее со многими металлами и некоторыми неметаллами.

Жидкий *пероксид водорода* H_2O_2 малоустойчив. Он заметно разлагается даже при комнатной температуре, а в присутствии катализатора (например, MnO_2) эта реакция протекает необратимо:



Благодаря промежуточной степени окисления атома кислорода (–1), в водном растворе пероксид водорода проявляет как окислительные (например, $H_2O_2 + 2KI = I_2 + 2KOH$), так и восстановительные свойства ($5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$), причем окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее.

Сера имеет ряд аллотропных модификаций (например, ромбическая и моноклинная сера, содержащие молекулы S_8); при быстром охлаждении расплава образуется пластическая сера с полимерными молекулами S_x . Сера S , особенно порошкообразная, обладает высокой химической активностью. Она реагирует при нагревании с галогенами, кислородом, углеродом и другими неметаллами, а также с металлами. Концентрированная азотная кислота окисляет серу S до серной кислоты:



Водородные соединения серы S – сульфаны состава H_2S_n ($n = 1 \dots 8$), молекулы которых (как и полисульфидные ионы S_n^{2-}) содержат цепи $-S-S-$. Исключением является только молекула сероводорода H_2S .

Сероводород H_2S растворим в воде H_2O (сероводородная вода). Растворы сероводорода H_2S представляют собой слабую двухосновную кислоту ($pH < 7$). Вследствие гидролиза растворы сульфидов и гидросульфидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют $pH > 7$:

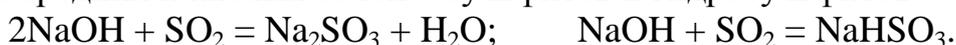


Сероводород H_2S и сульфиды содержат атомы серы S в низшей степени окисления -2 , поэтому являются сильными восстановителями.

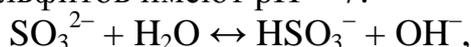
Диоксид серы (оксид серы(IV)) SO_2 является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты. В лаборатории его получают обработкой твердых сульфитов концентрированной серной кислотой:



Взаимодействие диоксида серы SO_2 со щелочами приводит к образованию средних и кислых солей – сульфитов и гидросульфитов:

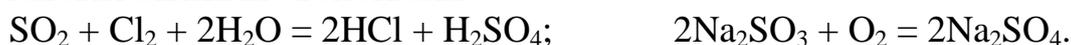


Сульфиты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде H_2O , сульфиты остальных металлов малорастворимы. Вследствие гидролиза растворы сульфитов имеют $pH > 7$:

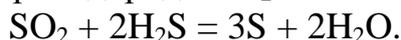


тогда как pH растворов гидросульфитов < 7 (гидросульфит-ион – амфолит с преобладанием кислотных свойств: $HSO_3^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+$).

Диоксид серы SO_2 и сульфит-ион обладают ярко выраженными восстановительными свойствами:

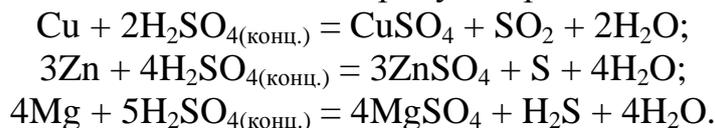


Окислительные свойства диоксида серы SO_2 и SO_3^{2-} проявляются, например, в реакциях с сероводородом H_2S :



Серная кислота в разбавленном растворе практически полностью подвергается диссоциации как сильная двухосновная кислота. Растворы сульфатов нейтральны, а гидросульфатов – имеют кислую реакцию среды (вследствие диссоциации ионов HSO_4^-). В разбавленной серной кислоте окислителем являются катионы водорода H^+ . Концентрированная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в степени окисления $+6$. В

зависимости от силы восстановителя продукты реакции могут различаться:

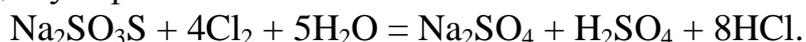


При частичной или полной замене атомов кислорода O на атомы серы S в анионах кислородсодержащих кислот образуются тиосоединения.

Наиболее часто используется соль тиосерной кислоты – тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$. При подкислении раствора $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ образуются SO_2 и S:



В присутствии сильных окислителей (хлорная вода) тиосульфат-ион окисляется до сульфат-иона:



Слабые окислители (например, иод) переводят тиосульфат-ионы SO_3S^{2-} в тетраионаты $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



13.2.5. Элементы VIIA группы

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At составляют VIIA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Групповое название этих элементов – *галогены*. Валентный уровень атомов отвечает электронной формуле ns^2np^5 , атом фтора F не имеет *d*-подуровня и поэтому образует только одну ковалентную связь. Фтор F – самый электроотрицательный элемент и встречается только в степенях окисления -1 и 0 . Остальные галогены в соединениях проявляют степени окисления от -1 до $+7$.

Простые вещества F_2 – типичные неметаллы, причем их неметаллические свойства и химическая активность ослабевают при переходе от фтора F к астату At, самый активный из всех галогенов – фтор F.

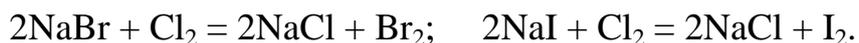
В природе галогены обычно находятся в восстановленном состоянии в виде фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов металлов, хотя иод встречается и в положительной степени окисления (NaIO_3). Фтор F_2 в свободном виде получают анодным окислением при электролизе расплава фторидов и гидродифторидов щелочных металлов. Для выделения в свободном виде хлора Cl_2 , брома Br_2 или иода I_2 в лаборатории используют подходящие окислители, например:



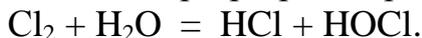
В промышленности хлор Cl_2 получают электролизом расплава или раствора хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов:



Для получения брома Br_2 и иода I_2 из бромидов и иодидов используют газообразный хлор:

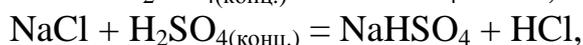
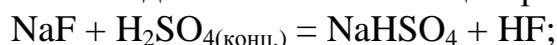


Отличаясь чрезвычайно высокой химической активностью, фтор энергично реагирует с водой. Хлор при растворении в воде диспропорционирует:



Галогены как окислители реагируют почти со всеми элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. С типичными металлами они образуют ионные галогениды (соли), например, CaF_2 , NaCl , LiBr , BaI_2 , а с типичными неметаллами – ковалентные галогениды SF_6 , PCl_5 , CBr_4 , BI_3 .

В ряду галогенов от фтора к иоду устойчивость галогеноводородов уменьшается. Восстановительные свойства *галогеноводородов* при переходе от фтора к иоду усиливаются, поэтому HF и HCl могут быть получены по реакции обмена галогенидов металлов с концентрированной H_2SO_4 :



а HBr и HI – не могут (они окисляются с образованием Br_2 и I_2):



Фтороводород в водном растворе – слабая кислота, остальные галогеноводороды – сильные кислоты. Фториды подвергаются гидролизу:



а в растворах хлоридов, бромидов и иодидов металлов, образованных сильными основаниями, среда нейтральная ($\text{pH} = 7$).

Хлор Cl , бром Br и иод I (а также астат At) в различных положительных степенях окисления образуют *кислородные соединения*. Непосредственно с кислородом O_2 галогены не реагируют. Важнейшие оксиды и кислородсодержащие кислоты галогенов – это Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 ; HOCl , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ; HOBr , HBrO_3 , HBrO_4 ; I_2O_5 , HIO_3 , HIO_4 , H_5IO_6 . В водном растворе HOCl , HClO_2 , HOBr и H_5IO_6 – слабые кислоты, остальные – сильные. Растворимые соли слабых кислот подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$).

13.2.6. Элементы VIIIA группы

Элементы гелий He , неон Ne , аргон Ar , криптон Kr , ксенон Xe и радон Rn составляют VIIIA группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Групповое название этих элементов – *благородные газы*. В природе встречаются исключительно в свободном одноатомном состоянии, преимущественно в атмосфере. Гелий He , неон Ne , аргон Ar , криптон Kr и ксенон Xe получают в качестве побочных продуктов при ректификации жидкого воздуха, а радон Rn – при радиоактивном α -распаде радия.

Электронная формула атомов гелия – $1s^2$. Валентный уровень атомов остальных элементов подгруппы отвечает электронной формуле ns^2np^6 .

Наличие полностью заполненной валентной электронной оболочки придает атомам элементов VIIIA группы повышенную химическую устойчивость.

В обычных условиях гелий He, неон Ne и аргон Ar химически инертны, соединений валентного типа не образуют. Криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn ведут себя как неметаллические элементы, образуя *химические соединения* со степенями окисления +2, +4, +6, +8, непосредственно реагируют только со фтором F₂ и некоторыми фторидами. Соединения криптона Kr, ксенона Xe и радона Rn с остальными элементами получают косвенным путем из фторидов.

14. D-ЭЛЕМЕНТЫ¹

14.1. Общая характеристика семейства

К *d*-элементам относят элементы, в электронных конфигурациях которых заполняется *d*-подуровень. На внешнем электронном *ns*-слое находится по два электрона (4s²-, 5s²-, 6s²-), а на предвнешнем – от 1 до 10. Но это положение выполняется не всегда. У элементов подгруппы меди электронные конфигурации имеют вид (n-1)d¹⁰ns¹, а не (n-1)d⁹ns². Кроме того, и некоторые другие элементы Периодической системы имеют электронные конфигурации, не подчиняющиеся названному правилу (табл. 14.1).

Причина появления таких структур: атомы стремятся приобрести наиболее устойчивые структуры наполовину (Cr, Mo) или полностью (Cu, Ag, Au) заполненных *d*-орбиталей. В то же время некоторые элементы имеют еще более необычное электронное строение. Так, у технеция Tc и рутения Ru должны быть электронные конфигурации 4d⁵5s² (Tc) и 4d⁶5s² (Ru), а у них реализуются конфигурации 4d⁶5s¹ и 4d⁷5s¹ соответственно.

Таблица 14.1

Электронные конфигурации некоторых *d*-элементов

Элемент	Электронная конфигурация	
	Ожидаемая	Реальная
Cr	3d ⁴ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹
Mo	4d ⁴ 5s ²	4d ⁵ 5s ¹
Cu	3d ⁹ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹
Ag	4d ⁹ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ¹
Pd	4d ⁸ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ⁰
Pt	5d ⁸ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹

¹ Раздел 14 написан доцентом Ю.В. Чурсановым.

Следует отметить, что заполнение электронами $(n-1)d$ -орбиталей происходит после ns -орбиталей. В то же время при окислении первыми теряются ns -электроны и лишь после них – $(n-1)d$ -электроны. Так, у атома марганца электронная конфигурация – $3d^5 4s^2$, а у иона Mn^{2+} – $3d^5 4s^0$.

Все d -элементы в свободном виде являются металлами, обладающими высокой твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, высокими значениями тепло- и электропроводности. Высокая прочность и твердость кристаллических решеток d -металлов объясняется большой долей ковалентной связи. Высокие тепло- и электропроводность обусловлены наличием слабо связанных внешних s -электронов.

Многие d -металлы растворяются в кислотах, окисляющих за счет ионов H^+ , поскольку в ряду стандартных электродных потенциалов (см. прилож., табл. П5) расположены до водорода. В то же время устойчивые (благородные) металлы (Pt, Ag, Au) с такими кислотами не реагируют.

За некоторым исключением все d -элементы проявляют переменные валентности и степени окисления (табл. 14.2).

Таблица 14.2

Валентные состояния d -элементов

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Степень окисления	+1							
	+2	+2		+2	+2	+2	+2	+2
	+3		+3	+3	+3	+3	+3	+3
				+4	+4	+4	+4	+4
					+5	+5	+5	+5
						+6	+6	+6
							+7	+7
								+8

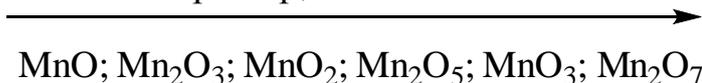
У элементов побочных групп сверху вниз увеличивается устойчивость высших степеней окисления. Электроны $(n-1)d$ -слоя все больше экранируются от ядра внутренними электронными слоями, их связь с ядром ослабевает, и d -электроны становятся более подвижными.

По подгруппам d -элементов сверху вниз возрастают первая и вторая энергии ионизации. После отрыва s -электронов энергии ионизации сверху вниз уменьшаются. Вследствие этого для второго и третьего рядов d -элементов высшие степени окисления становятся более устойчивыми. У элементов от скандия до марганца высшие степени окисления равны номеру группы, тогда как у остальных (Fe, Co, Ni) этого не наблюдается вследствие заполнения $3d$ -орбиталей спаренными электронами.

Для d -элементов характерны степени окисления +4...+8 (высшие), +3...+4 (средние), +2...+3 (низшие). В высших степенях окисления связи ковалентные. Элементы по своим свойствам похожи на p -элементы

главных подгрупп, оксиды их проявляют кислотные свойства. В средних степенях окисления связи ионно-ковалентные. Соединения имеют амфотерный характер, проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В низших степенях окисления характер связи чаще всего ионный. Гидроксиды и оксиды проявляют преимущественно основной характер. Для соединений *d*-элементов в низших степенях окисления характерны восстановительные свойства. Таким образом, по мере повышения степени окисления возрастает кислотный характер оксидов и окислительная способность соединений:

Кислотный характер, окислительная способность



$\xleftarrow{\hspace{10em}}$
 Основные свойства, восстановительная способность

По подгруппам *d*-элементов увеличивается координационное число атомов и становится разнообразнее стереохимия их соединений. Тяжелые *d*-элементы часто образуют такие соединения, как RuO_4 , OsO_4 , WCl_6 , PtF_6 , KOsF_9 , KReF_9 , которые не характерны для легких *d*-элементов.

Большинство соединений *d*-элементов окрашены. Так, соединения ванадия V в степени окисления +5 – желтые, в степени окисления +4 – синие, +3 – зеленые, +2 – фиолетовые. Окраска обусловлена легкой деформируемостью *d*-орбиталей под действием лигандов. Расщепление *d*-орбиталей полем лигандов требует различных затрат энергии, зависящей от степени окисления центрального атома и природы самого лиганда, что и обуславливает различную окраску.

14.2. Химические свойства соединений *d*-металлов

Гидриды – соединения металлов с водородом. При поглощении металлами водорода H_2 гидриды образуются не во всех случаях. Содержание водорода в гидриде тем больше, чем меньше температура синтеза и больше давление водорода. Если металл не поглощает водород или поглощает очень слабо, то его гидриды, полученные косвенным путем, неустойчивы и при небольшом нагревании разлагаются на металл и H_2 . Гидриды *d*-элементов отличаются от гидридов других элементов тем, что у них сохраняется электропроводность, металлический блеск, при этом они более хрупкие, чем исходные металлы.

Оксиды. Для переходных элементов характерны различные степени окисления, поэтому большинство из них образуют несколько оксидов. Так, у скандия Sc один оксид (Sc_2O_3), а у марганца – шесть (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_5 , MnO_3 , Mn_2O_7). Свойства оксидов *d*-элементов подчиняются интересной закономерности: в *низких* степенях окисления они имеют ярко

выраженный основной характер, при *средних* значениях – амфотерны, а при *высоких* – проявляют кислотные свойства (табл. 14.3).

Таблица 14.3

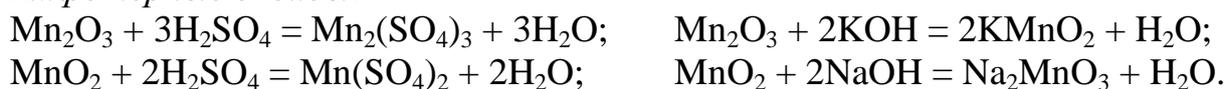
Кислотно-основные свойства оксидов некоторых *d*-элементов

Оксид	Характер	Оксид	Характер
VO	Основный	CrO ₃	Кислотный
V ₂ O ₃	Амфотерный	MnO	Основный
VO ₂	Амфотерный	Mn ₂ O ₃	Амфотерный
V ₂ O ₅	Кислотный	MnO ₂	Амфотерный
CrO	Основный	MnO ₃	Кислотный
Cr ₂ O ₃	Амфотерный	Mn ₂ O ₇	Кислотный
CrO ₂	Амфотерный	FeO	Основный
Cr ₂ O ₅	Амфотерный	Fe ₂ O ₃	Амфотерный

Проиллюстрируем поведение оксидов уравнениями реакций.

Основные оксиды: $MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$.

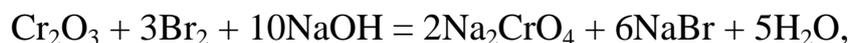
Амфотерные оксиды:



Кислотные оксиды:



В *невысоких* степенях окисления оксиды, как и другие соединения, проявляют восстановительные свойства:



а в *высших* – окислительные:



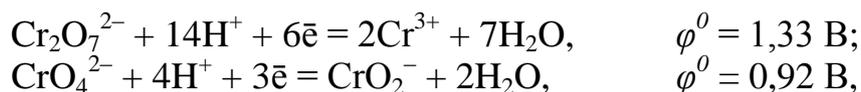
В некоторых оксидах один и тот же элемент может находиться в разных степенях окисления: CrO₂ (Cr₂O₃·CrO₃); Mn₃O₄ (MnO·Mn₂O₃, или Mn(MnO₂)₂); Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃, или Fe(FeO₂)₂).

Гидроксиды d-элементов по своим кислотно-основным свойствам похожи на оксиды: в низших степенях окисления проявляют основные свойства, а в высших – кислотные:

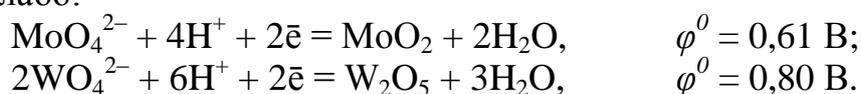
Основные гидроксиды	Sc(III), Ti(III), Ti(II), Cr(II), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Co(II)
Амфотерные гидроксиды	Ti(IV), Mn(IV) – основные свойства выражены слабо; V(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) – преобладают основные свойства; Au(III) – преобладают кислотные свойства
Кислотные гидроксиды	V(V), Cr(VI), Mn(VII)

Гидроксиды металлов, находящихся в низших степенях окисления, проявляют восстановительные свойства, а в высших – окислительные. Окислительные свойства гидроксидов металлов в высших степенях окисления по подгруппам сверху вниз уменьшаются, так как в этом направлении возрастает устойчивость высших степеней окисления. Поэтому ионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , ReO_4^- не проявляют окислительных свойств, в отличие от CrO_4^{2-} и MnO_4^- .

Действительно, дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:



тогда как окислительные свойства молибдат- и вольфрамат-ионов выражены более слабо:



Гидроксиды переходных элементов в высших степенях окисления являются *кислотами* (титановой $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, циркониевой $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вольфрамовой H_2WO_4 , рениевой HReO_4). Часто такие соединения неустойчивы и не могут быть получены в свободном виде (H_2MnO_4 , HMnO_4 , H_2FeO_4).

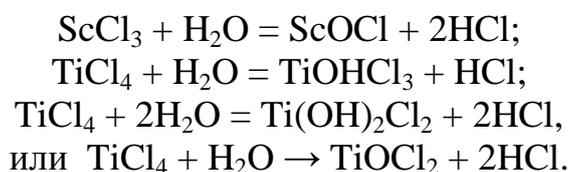
Галогениды. Известны галогениды *d*-элементов в различных степенях окисления. Для *3d*-элементов в высших степенях окисления все галогениды подгрупп Sc и Ti устойчивы, а других подгрупп – неустойчивы. Так, для ванадия и хрома устойчивы только VF_5 и CrF_6 , тогда как галогениды остальных элементов в степени окисления +5 неустойчивы. Для *4d*-, *5d*- и *6d*-элементов в высших степенях окисления устойчивы все галогениды. Устойчивость высших галогенидов растет по подгруппам.

Высшие галогениды – это вещества с молекулярными кристаллическими решетками, летучие, легкоплавкие. Если металл образует несколько соединений разного состава, то более летучим является вещество с большим содержанием галогена. Так, из хлоридов титана TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 наиболее летучим является TiCl_4 .

Термическая устойчивость хлоридов *d*-элементов растет с увеличением степени окисления. TiCl_4 устойчив до 2000 °С, а TiCl_3 при температуре выше 450 °С диспропорционирует:



Многие галогениды переходных элементов в растворах гидролизуются. В результате гидролиза образуются гидратированные оксиды, гидроксиды и оксосоли:



15. СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества представляют собой соединения углерода С с другими элементами – углеводороды и их производные. Органические соединения отличаются от неорганических свойствами и многообразием.

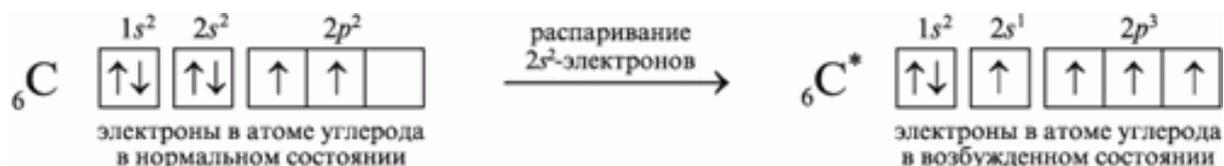
15.1. Теория химического строения Бутлерова

Особенности строения и свойств этих соединений были объяснены в сформулированной А.М. Бутлеровым в 1861 г. *теории химического строения*. Согласно этой теории, свойства органических соединений определяются их качественным и количественным составом, а также порядком соединения атомов в молекуле и их взаимным влиянием.

Современная теория строения органических соединений содержит положения:

1. Особенности строения органических соединений связаны с *особыми свойствами атома углерода С*.

В органических соединениях углерод четырехвалентен, поскольку в образовании связей участвуют все четыре валентных электрона. В возбужденном состоянии атома одна *s*- и три *p*-орбитали валентного уровня содержат по одному электрону:



Выравниваясь по форме и энергии (гибридуясь), одна *s*- и три *p*-валентных орбитали образуют четыре sp^3 -гибридных облака, которые, подчиняясь принципу наименьшей энергии, направлены к вершинам правильного тетраэдра. При перекрывании этих облаков в области повышенной электронной плотности с электронными облаками других атомов образуются четыре прочные σ -связи, направленные под углом $109^\circ 28'$. Это так называемое *первое валентное состояние углерода*, характерное для предельных углеводородов, например, для молекулы метана CH_4 (рис. 15.1).

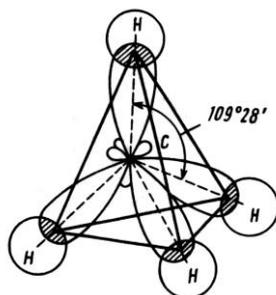


Рис. 15.1. Строение молекулы метана CH_4

2. Многообразие органических соединений объясняется тем, что атомы углерода могут образовывать цепи различной длины, соединяясь между собой прочными ковалентными связями. Однотипные органические соединения, отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп атомов CH_2 , образуют гомологические ряды. Например, гомологический ряд метана: метан – CH_4 , этан – C_2H_6 , пропан – C_3H_8 , бутан – C_4H_{10} и т. д.

Атомы углерода могут вращаться вокруг линии связи. Поскольку угол между связями в углеродной цепи равен $109^\circ 28'$, то при вращении вокруг этой оси атомы углерода, не связанные между собой, могут сближаться, молекула при этом может принимать различные формы и даже замыкаться в цикл.

3. Атомы углерода могут соединяться между собой одинарными и кратными связями.

Во втором валентном состоянии атом углерода подвергается sp^2 -гибридизации: из одной s - и двух p -орбиталей образуются три sp^2 -гибридных облака, которые располагаются в пространстве в одной плоскости под углом 120° . Три гибридные орбитали участвуют в формировании трех σ -связей атома углерода. Четвертое, не подвергающееся гибридизации p -облако расположено перпендикулярно к плоскости гибридных облаков. При боковом перекрывании негибридизованного p -облака с таким же облаком соседнего атома углерода образуется π -связь. Наложение π -связи на σ -связь дает кратную двойную связь (рис. 15.2).

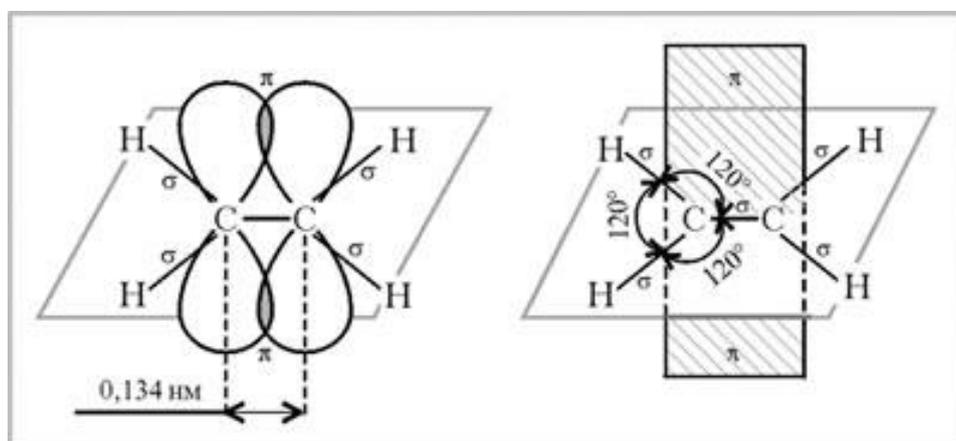


Рис. 15.2. Структура молекулы этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

В третьем валентном состоянии для образования σ -связей атом углерода использует две орбитали: одну s - и одну p - (sp -гибридизация). Полученные гибридные облака вытянуты в линию, угол между ними – 180° . Оставшиеся и не подвергающиеся гибридизации две p -орбитали расположены перпендикулярно друг к другу и к sp -гибридным орбитальям. Перекрываясь с двумя негибридными p -орбиталями соседнего атома углерода, они образуют две π -связи, наложением которых на σ -связь форми-

руется *тройная связь*. Такая связь реализуется, например, в молекуле ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (рис. 15.3).

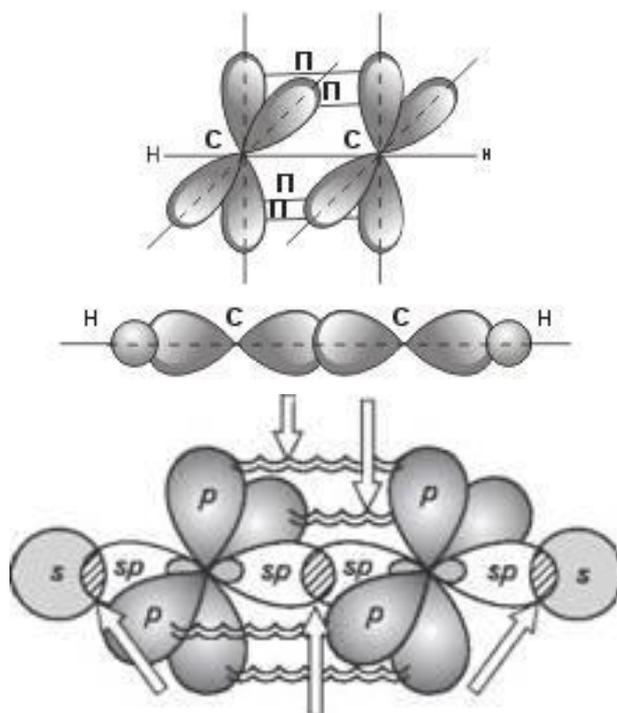
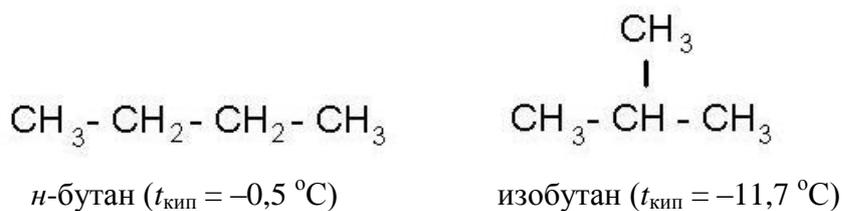


Рис. 15.3. Структура молекулы ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$

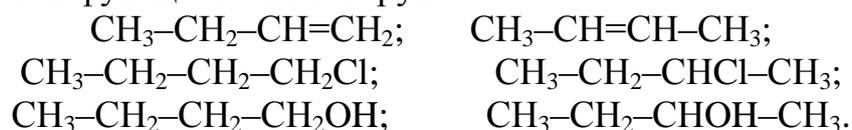
Прочность π -связи меньше прочности σ -связи, при этом с увеличением кратности прочность связи возрастает.

4. Теория строения объясняет явление *изомерии органических соединений*.

Углеродные цепи могут быть неразветвленными (нормального строения) и разветвленными (изостроения):

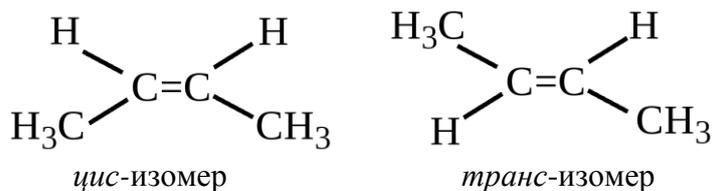


Изомерия может быть связана с положением кратных связей, атомов заместителей и функциональных групп:



Известно также несколько видов пространственной изомерии (*стереоизомерия*). Например, молекулы углеводородов с двойной связью, вращение вокруг которой невозможно, при наличии у атомов углерода,

соединенных такой связью, различных заместителей образуют *цис-транс*-изомеры:

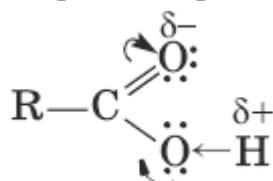


5. Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ обусловлено *электронными эффектами*.

Индуктивный эффект – смещение электронной пары вдоль σ -связи к более электроотрицательному элементу. При этом более электроотрицательный атом приобретает частичный отрицательный заряд (δ^-), атом с меньшей электроотрицательностью – частичный положительный (δ^+). Смещение электронной плотности показывается стрелкой (например, $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$, $\text{CH}_3 \leftarrow \text{Na}$). Смещение электронной плотности передается по цепи атомов углерода, связанных σ -связями, при этом величина дробного заряда быстро убывает по цепи, что объясняется малой подвижностью σ -связей.

Эффект сопряжения (мезомерный эффект) – это эффект перераспределения электронной плотности в молекуле, происходящего с участием p -электронов π -связи. Поскольку π -связь расположена над и под линией, соединяющей атомы, то ее электронное облако более подвижно, поэтому смещение электронной плотности связи протекает в большей степени. Величина частичных зарядов на атомах с разной электроотрицательностью, соединенных кратной связью, больше, чем на соединенных σ -связью. Такой вид сдвига электронной плотности связи обозначают изогнутыми стрелками.

Участвовать в перераспределении электронной плотности в молекуле могут и неподеленные пары электронов гетероатомов:



Эффект сопряжения имеет место и в молекулах, в которых двойные связи чередуются с простыми связями (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Негибридные p -орбитали перекрываются не только между первым-вторым и третьим-четвертым атомами, но и между вторым и третьим, образуя для всех четырех атомов углерода общее π -электронное облако (общую электронную плотность). Процесс сопряжения ведет к выравниванию энергии и длины связей. Делокализация связей ведет к понижению энергии системы и повышению ее устойчивости.

15.2. Классификация органических соединений

По своему строению органические соединения подразделяются на классы (рис. 15.4).

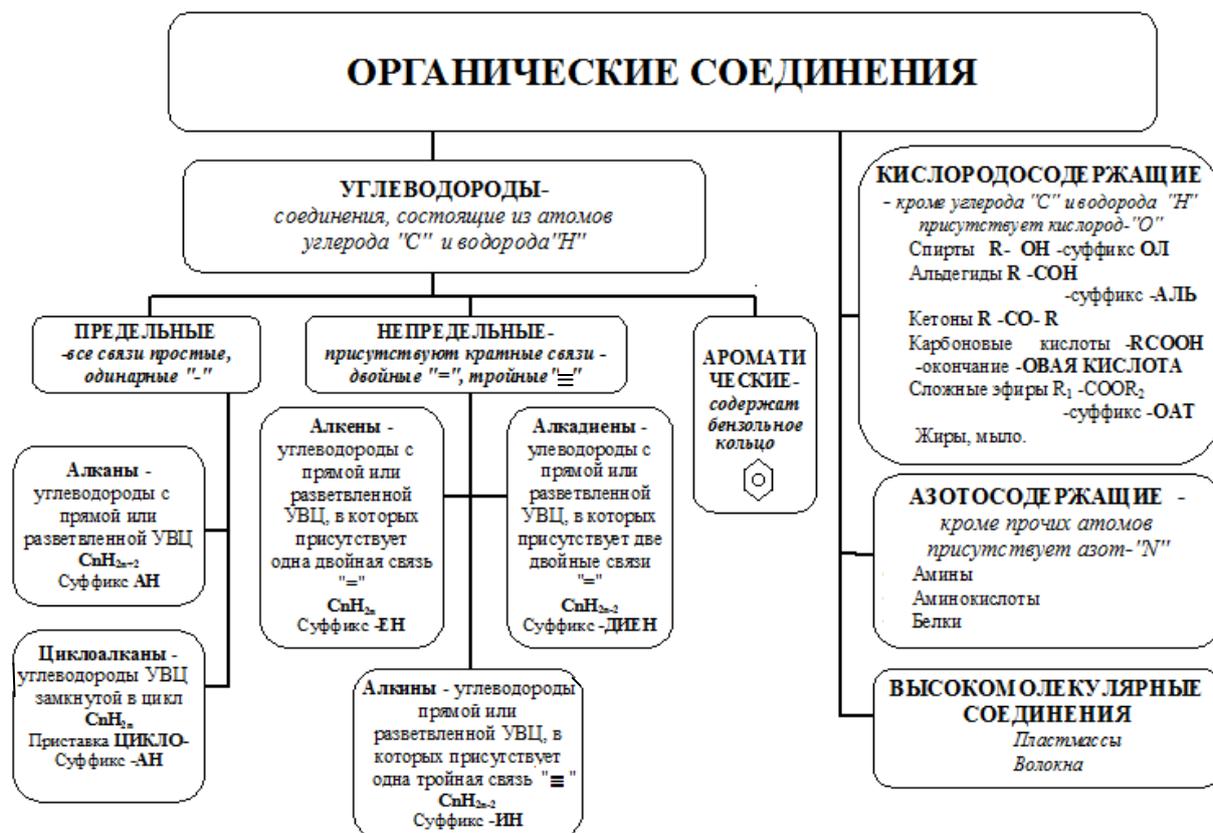


Рис. 15.4. Классификация органических соединений

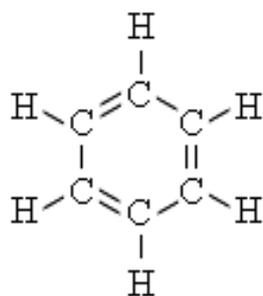
Ациклические соединения – это соединения с открытой углеводородной цепью (УВЦ), разветвленной или неразветвленной.

При отсутствии кратных связей – это **алканы** (предельные соединения – метан CH_4 и его гомологи) с общей формулой гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. При наличии двойной связи – **алкены** (этилен C_2H_4 и его гомологи) с общей формулой ряда C_nH_{2n} . При наличии тройной связи – это **алкины** (гомологи ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$) с общей формулой ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Такую же общую формулу имеют диеновые углеводороды (пропадиен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и его гомологи).

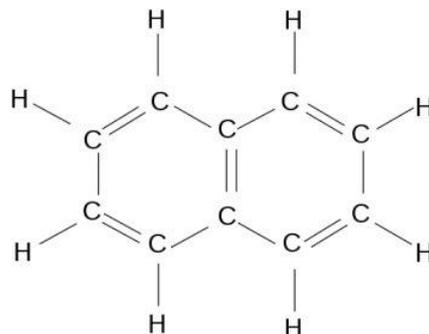
Циклические соединения – соединения, в которых атомы углерода образуют замкнутую цепь. Если эта цепь содержит только атомы углерода, то это **карбоциклические**, а если не только атомы углерода, то **гетероциклические** соединения.

Ароматические соединения – циклические органические соединения, которые имеют в своем составе сопряженную систему π -связей. Основным отличительным свойством таких веществ является повы-

шенная устойчивость ароматической системы, несмотря на ее ненасыщенность.

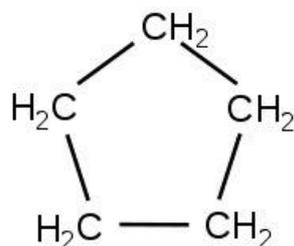


бензол



нафталин

Алициклические соединения не имеют сопряженных связей:



циклопентан

В органических соединениях присутствуют определенные группы атомов (функциональные группы), которые участвуют в химических реакциях и определяют химические свойства данного вещества. Классификация органических соединений по функциональным группам приведена в таблице.

Классификация органических соединений по функциональным группам

Функциональная группа	Название класса органических соединений	Общая формула	Примеры
Галогены (X)	Галогенопроизводные	R-X	CCl ₄ – тетрахлорметан
Гидроксил (ОН)	Спирты: одноатомные многоатомные	R-OH HO-R-OH	C ₂ H ₅ OH – этанол; HO-CH ₂ -CH ₂ -OH – этандиол
Карбонил > C=O	Альдегиды	R-CH=O	HCHO – метаналь; CH ₃ CHO – этаналь
	Кетоны	R ₁ C(=O)R ₂	(CH ₃) ₂ C=O диметилкетон (пропанон)

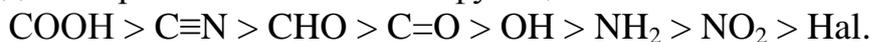
Функциональная группа	Название класса органических соединений	Общая формула	Примеры
Карбоксил –C(=O)–O–H, или просто –COOH	Карбоновые кислоты	R–COOH	CH ₃ –COOH этановая (уксусная) кислота
Нитрогруппа –NO ₂	Нитросоединения	R–NO ₂	C ₆ H ₅ –NO ₂ нитробензол
Аминогруппа –NH ₂	Амины	R–NH ₂	C ₂ H ₅ –NH ₂ этиламин
Сульфогруппа –SO ₃ H	Сульфокислоты	R–SO ₃ H	C ₆ H ₅ –SO ₃ H бензолсульфокислота

15.3. Основы номенклатуры органических соединений

При составлении номенклатуры органических соединений руководствуются правилами:

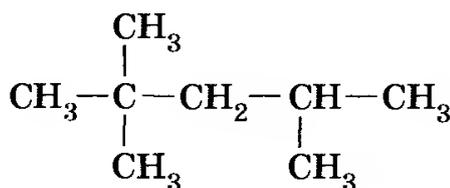
1. В основе названия соединения – углеродная цепь, содержащая максимальное число функциональных групп.

2. Нумерацию цепи начинают с наиболее старшей функциональной группы. Порядок старшинства основных функций:

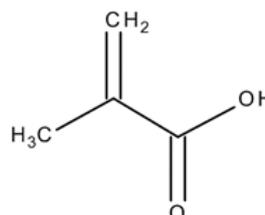


В случае отсутствия функциональных групп нумерации углеродной цепи начинают с того ее конца, к которому ближе разветвление углеродного скелета.

3. Главная функция обозначается в названии суффиксом: гидроксильная группа – *-ол*; альдегидная – *-аль*; кетонная – *-он* и т. д. Остальные группы называют префиксами: *хлор-* (Cl), *бром-* (Br), *иод-* (I), *нитро-* (NO₂), *амино-* (NH₂), *сульфо-* (SO₃H), а также *метил-* (CH₃-), *этил-* (CH₃-CH₂-), *пропил-* (CH₃-CH₂-CH₂-), *изопропил-* ((CH₃)₂CH-), *метокси-* (CH₃O-), *этокси-* (CH₃-CH₂-O-) и др. Двойную связь указывают суффиксом – *-ен*, тройную – *-ин*. Например,



2,2,4-триметилпентан



2-метилпропен-2-овая кислота

15.4. Классификация реакций в органической химии

Химические реакции с участием органических соединений подразделяют на четыре основных типа: *замещение*; *присоединение*; *отщепление (элиминирование)*; *перегруппировка*.

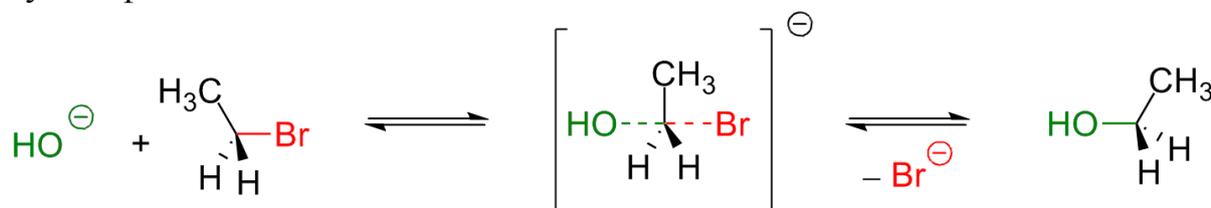
Основное органическое вещество, участвующее в реакции, называют *субстратом*, а другой компонент реакции – *реагентом*.

Реагенты подразделяются на:

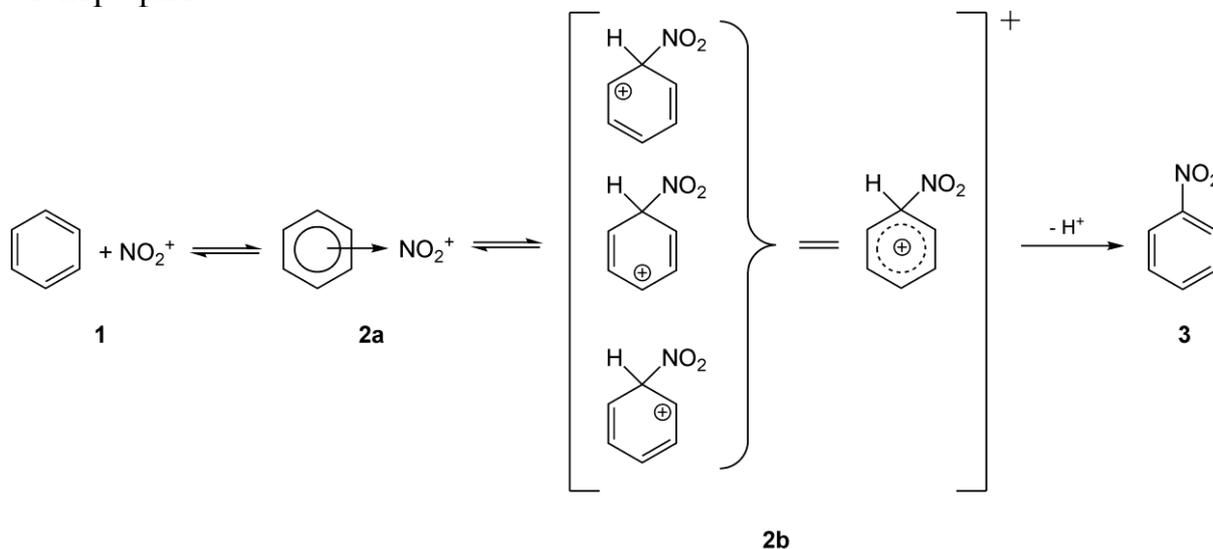
нуклеофильные, несущие отрицательный заряд (OH^- , CN^- , Cl^- и др.); в реакции они атакуют реакционные центры субстрата с низкой электронной плотностью;

электрофильные – с дефицитом электронной плотности (H^+ , NO_2^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ и др.), атакующие реакционные центры с повышенной электронной плотностью.

При *нуклеофильном замещении* атаку на субстрат осуществляет нуклеофил:



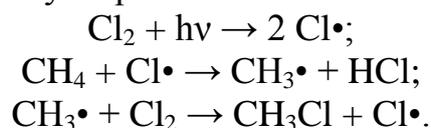
При *электрофильном замещении* атаку на субстрат проводит электрофил:



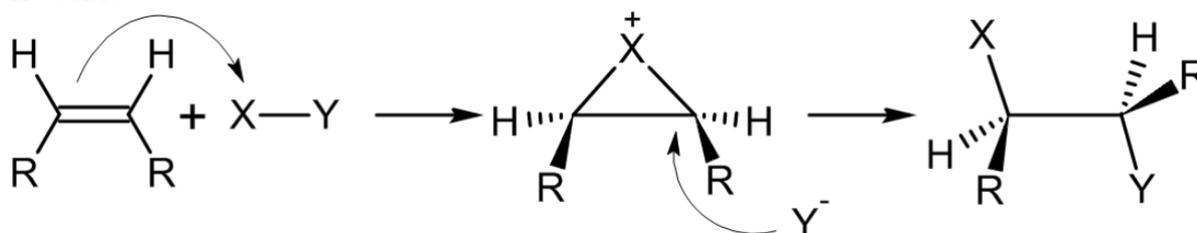
Электрофильные и нуклеофильные реакции относят к *гетеролитическим*.

Радикальное (гомолитическое) замещение сопровождается равномерным (гомолитическим) разрывом связи с образованием радикалов – частиц, несущих неспаренный электрон. Они обладают высокой реак-

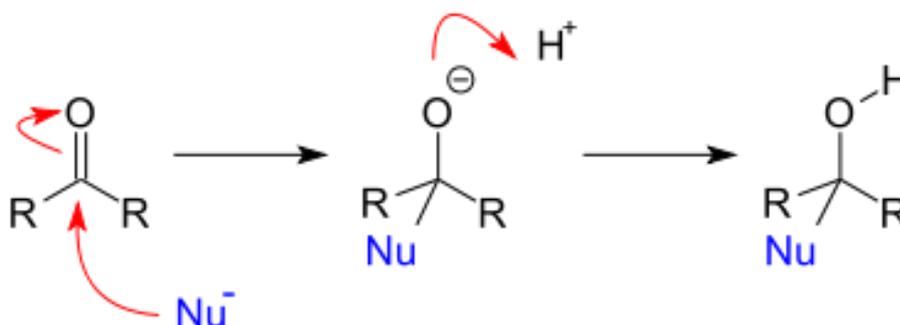
ционной способностью и малой чувствительностью к распределению электронной плотности в субстрате:



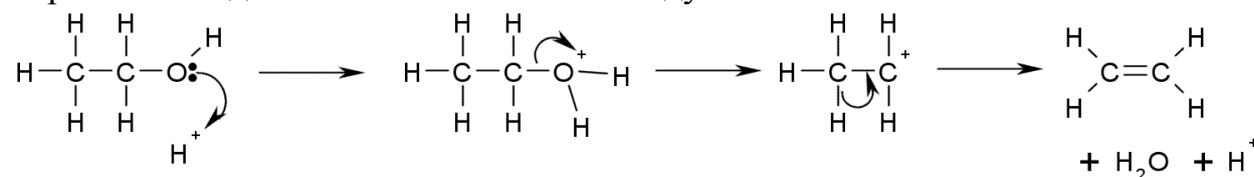
Электрофильное присоединение – реагент атакует двойную связь между атомами углерода, обладающую повышенной электронной плотностью:



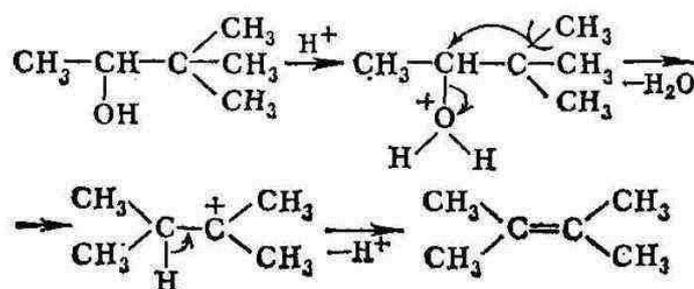
Нуклеофильное присоединение происходит по кратным (двойным или тройным) связям $> \text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}\equiv\text{N}$, в которых электронная плотность связи смещена от атома углерода к атомам более электроотрицательных элементов кислорода азота:



Реакции *отщепления (элиминирования)* могут вызываться действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов и приводят к образованию дополнительной связи между атомами:



Реакции *перегруппировки* могут быть внутримолекулярными и межмолекулярными, когда мигрирующая группа покидает реагирующую молекулу:

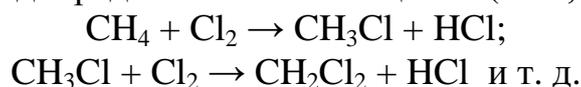


Перегруппировки могут сопровождаться реакциями присоединения или отщепления и могут носить электрофильный, нуклеофильный или радикальный характер.

15.5. Химические свойства отдельных классов органических соединений

15.5.1. Алканы C_nH_{2n+2}

Реакции свободнорадикального замещения (свет, нагревание):



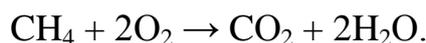
Нитрование:



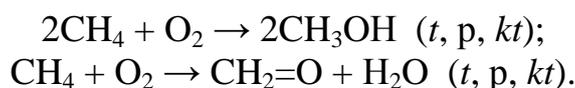
Дегидрогенизация:



Горение:



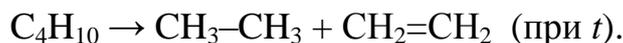
Каталитическое окисление:



Пиролиз:

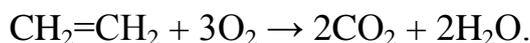


Крекинг:

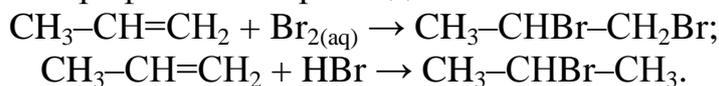


15.5.2. Алкены C_nH_{2n}

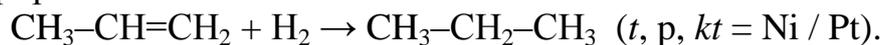
Горение:



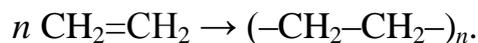
Реакции электрофильного присоединения по связи $C=C$:



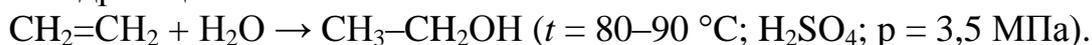
Гидрирование:



Полимеризация:



Гидратация:



Окисление:

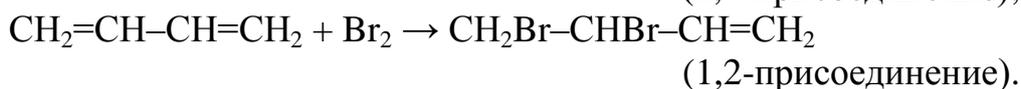
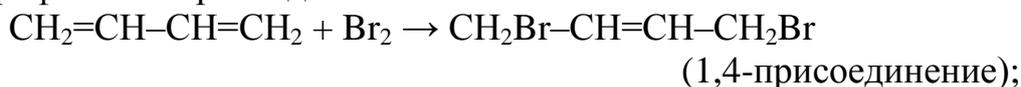


Радикальное галогенирование:

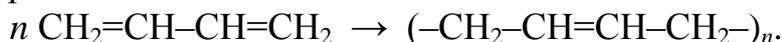


15.5.3. Диены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Электрофильное присоединение:

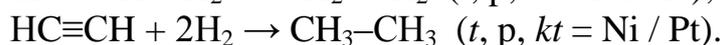
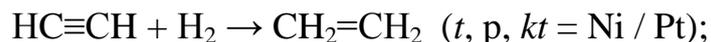


Полимеризация:

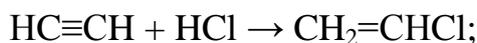


15.5.4. Алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

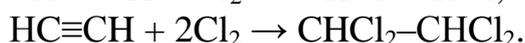
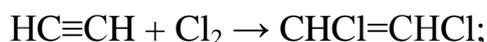
Гидрирование:



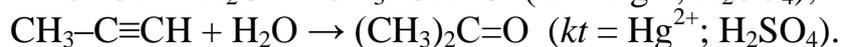
Гидрогалогенирование:



Галогенирование:



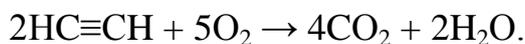
Гидратация (*реакция Кучерова*):



Тримеризация (*реакция Зелинского*):



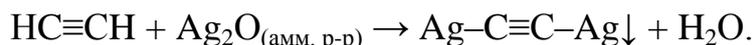
Горение:



Окисление:



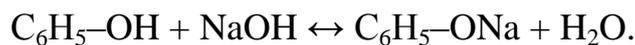
Образование солей:



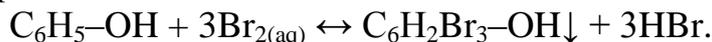
15.5.5. Ароматические углеводороды (арены) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Реакции электрофильного замещения:

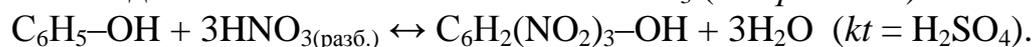




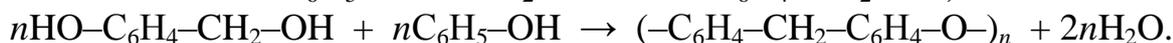
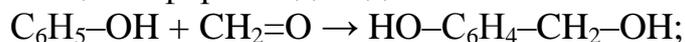
Галогенирование:



Взаимодействие с азотной кислотой HNO_3 (нитрование):

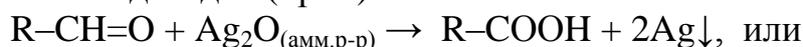


Поликонденсация с формальдегидом:



15.5.8. Альдегиды R—CH=O и кетоны $\text{RR}'\text{C=O}$

Окисление альдегидов (при t):

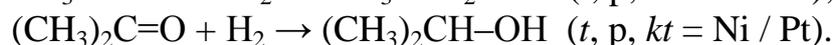


(реакция «серебряного зеркала»);



Поликонденсация с фенолом (см. выше).

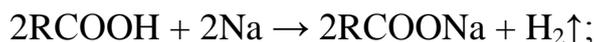
Восстановление водородом:



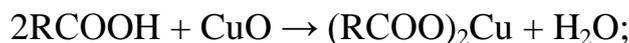
15.5.9. Карбоновые кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—COOH}$

Взаимодействие:

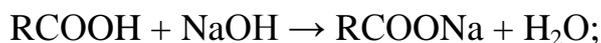
с металлами:



с оксидами металлов:



с гидроксидами металлов:



со спиртами (реакция этерификации):



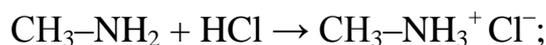
с карбонатами металлов:



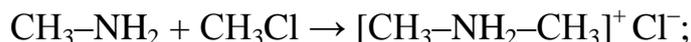
15.5.10. Амины $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

Взаимодействие:

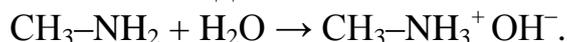
с кислотами:



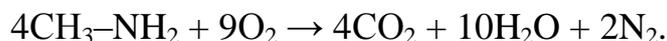
с галогеналканами:



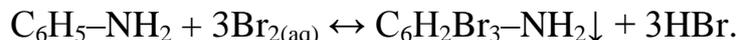
алифатических аминов с водой:



Горение:



Бромирование анилина:



16. ХИМИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Вяжущими материалами называют минеральные или органические вещества, применяемые в строительстве для скрепления отдельных элементов сооружений, изготовления бетонов и деталей конструкций (табл. 16.1). Минеральные вяжущие обычно представляют собой порошкообразные вещества, образующие при смешивании с водой пластичную массу, затвердевающую в прочное камневидное тело. Их разделяют по условиям твердения на *воздушные* (затвердевают на воздухе в отсутствие избытка влаги), *автоклавные* (образуют твердый камень в условиях высокого давления, температуры и влажности) и *гидравлические* (затвердевают под водой).*

Таблица 16.1

Классификация вяжущих материалов

Минеральные			Органические	
Воздушные	Автоклавные	Гидравлические	Асфальты	Битумы
Гипсовые, известковые, магнезиальные, кислотоупорные	Известково-силикатные	Портландцемент, глиноземистый цемент		

Согласно теории Александра Александровича Байкова (1870–1946 гг.), твердение минеральных вяжущих проходит через *стадии растворения, образования насыщенного раствора, выпадения осадка, превращения коллоидного золя в гидрогель, частичной или полной кристаллизации малорастворимых соединений*. Зачастую формируются кристаллы в виде хаотически переплетенных нитей, напоминающих структуру нетканого материала (войлочная структура). Большинство из них имеют начало схватывания не ранее 45 мин и окончание не позднее 12 ч после затворения.

Важнейшей характеристикой минеральных вяжущих материалов является *дисперсность*. Чем тоньше помол вяжущего материала, тем выше

прочность получаемых изделий. Например, для одной и той же партии цемента после грубого помола получена марка 175, а для тонкоизмельченного – 420 (марка цемента соответствует пределу прочности при сжатии (в кг/см²) образца цилиндрической или кубической формы после двадцативосьмидневной выдержки с момента затворения). Обычно в цементе > 80 % порошка имеет крупность частиц < 40 мкм (0,04 мм).

Высококонцентрированную суспензию мелких частиц минерального вяжущего в воде называют *вяжущим тестом*. Оно способно деформироваться под воздействием извне без нарушения сплошности. Это свойство – *пластичность* – обусловлено смазывающим действием связанной воды, которая вместе с тем довольно прочно соединяет соседние микрочастицы вяжущего теста. Повышение содержания воды с целью увеличения пластичности теста приводит к увеличению пористости получаемого изделия, поэтому рекомендуется применение специальных добавок ПАВ (чаще всего это соли органических кислот).

На основе вяжущих материалов готовят *бетон*. Так называют искусственный камнеподобный материал, полученный при затвердевании смесей вяжущих, воды, мелкого (песок) и крупного (щебень, гравий) заполнителей и специальных добавок. Бетону более 2000 лет. С его появлением связан революционный прогресс в архитектуре – появилась возможность строительства помещений с большой площадью (например, купол зала храма Пантеон в Риме имеет диаметр 43 м при толщине ≈ 1 м).

16.1. Воздушные вяжущие материалы

Из воздушных вяжущих материалов наиболее широко применяется *известь*. Добытые в карьерах известняки и доломиты после измельчения обжигают в шахтных или вращающихся трубчатых печах при 1000–1100 °С (при этой температуре начинается спекание образующихся оксидов):

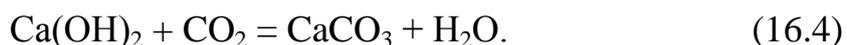


В кальциевой извести содержится меньше 5 % оксида магния MgO, в магнезиальной – 5–20 %, в доломитовой – 20–40 %. В качестве продуктов обжига получают *негашеную комовую известь* (кипелка), *негашеную молотую* и *гидратную пушонку* (Ca(OH)₂). Последняя получается после обработки кальциевой извести небольшим количеством воды.

Гашение извести (обработка водой H₂O) проводится в специальных гасильных барабанах. Оно сопровождается сильным разогревом:



Твердение известкового теста включает стадии испарения воды H₂O, кристаллизации Ca(OH)₂ и последующей карбонизации:



Без воды процесс сильно замедлится, но избыток ее вреден. Растворимость CaCO_3 в 40 раз ниже, чем Ca(OH)_2 , но пленка карбоната замедляет процесс твердения, растягивая упрочнение изделия на годы. В качестве наполнителя используют песок, с которым в обычных условиях известь реагирует очень медленно:

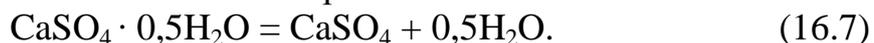


Известь применяют в качестве добавок к другим вяжущим материалам – гипсу, шлаку.

Гипс – распространенный вяжущий материал на основе сульфата кальция. При нагревании природный двухводный кристаллогидрат теряет воду ступенчато; при 135–175 °С получают низкообжиговый гипс марок от Г2 до Г25:



Прочность получаемых из него изделий низка. Гипс высоких марок содержит некоторое количество оксида кальция CaO , который образуется частично после полного обезвоживания при 700–1000 °С:



Ангидритовый (мертвообожженный) гипс «оживляют» небольшими добавками оксида кальция CaO , сульфатов натрия и железа, повышающих растворимость сульфата кальция CaSO_4 . Твердение гипсовых вяжущих материалов протекает по кристаллизационному механизму, т. е. через растворение полуводной соли с последующей кристаллизацией (см. выше о теории А.А. Байкова):



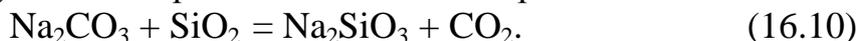
При твердении объем гипсовой массы увеличивается на 1 %, что способствует хорошему заполнению форм. Замедление схватывания гипсового теста достигают добавками животного клея. Для водостойкости добавляют портландцемент.

Магнезиальный цемент готовят путем смешивания прокаленного при 800 °С оксида магния MgO с 30%-м раствором MgCl_2 в соотношении 2:1. В результате получают камневидный продукт, состоящий преимущественно из неорганических полимерных цепей:



Через несколько часов после затворения образуется белая прочная хорошо полирующаяся масса. На основе этого вяжущего получают композиционные материалы фибролит, ксилолит, покрытия для пола, подоконники.

Кислотоупорный цемент содержит в качестве основного компонента силикат натрия, образующийся при плавлении соды и речного песка:



Его твердение связано с гидролизом и карбонизацией:



Процесс протекает при участии воды, кремниевая кислота H_2SiO_3 образуется в виде геля, а затем кристаллизуется в оксид кремния SiO_2 . Она обволакивает частицы песка и склеивает их в прочный камень. Введение гексафторосиликата натрия ускоряет твердение:



Этот цемент устойчив к кислым растворам, однако растворы щелочей, плавиковая кислота HF , кипящая вода разрушают его.

Автоклавные вяжущие материалы применяют чаще всего для изготовления кирпича и пенобетона. В технологии производства силикатного кирпича тонкодисперсную известково-силикатную смесь с небольшим содержанием воды используют для прессования полуфабрикатов кирпичей. Затем их помещают в герметичную стальную емкость (автоклав), куда подают перегретый пар. В автоклаве давление поднимается до 10 атм, температура – до 180 °С, происходит конденсация избытка пара. Процесс продолжается 8–10 ч. Образуются прочные гидросиликаты кальция. Стехиометрия взаимодействия может быть представлена уравнением (16.5). Аналогично производят пеногидросиликат кальция. Изделия, полученные из автоклавных вяжущих материалов, неустойчивы при высокой температуре (возможно обезвоживание кристаллогидратов).

16.2. Гидравлические вяжущие материалы

Гидравлические вяжущие способны затвердевать под слоем воды. К ним относят портландцемент и глиноземистый цемент. Это родственные по химической природе материалы, но их состав существенно различается. На рис. 16.1 представлена диаграмма трехкомпонентной системы CaO – SiO_2 – Al_2O_3 , на которой показаны области составов, соответствующие различным вяжущим, применяемым в строительстве.

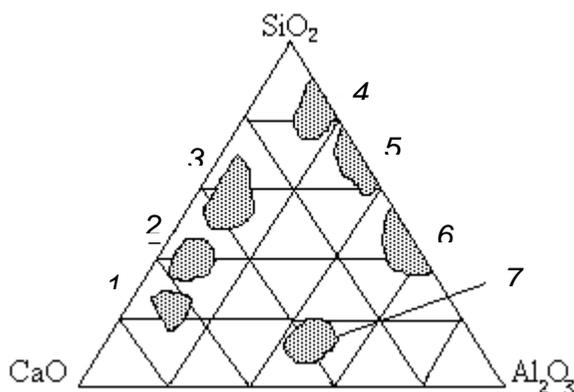


Рис. 16.1. Алюмосиликаты кальция и силикаты алюминия, применяемые в строительстве:

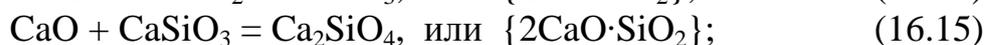
1 – портландцемент; 2 – основные шлаки; 3 – кислые шлаки; 4 – полукислые огнеупоры; 5 – шамот; 6 – высокоглиноземистые огнеупоры; 7 – глиноземистый цемент

Портландцемент – наиболее широко применяемый вяжущий материал. Его получают из природного минерала мергеля, в состав

которого входят известняк и силикаты алюминия, или из искусственно приготовленной минеральной смеси. После мокрого помола сырье обжигают во вращающихся печах длиной до 185 и диаметром до 5 м. Печь расположена под углом 3–4° к горизонтальному уровню. В верхнюю часть непрерывно поступает сырье. Вследствие вращения оно медленно движется вдоль печи к нижнему ее отверстию, в которое направлено пламя от газовых или мазутных горелок. Перед выходом из печи температура массы достигает 1550 °С. В результате нагревания последовательно протекают процессы: сушка (до 500 °С), дегидратация кристаллогидратов (до 800 °С), разложение карбоната кальция (900–1100 °С) и появление свободного оксида кальция СаО согласно уравнению (16.1). В этих условиях оксид кальция СаО вступает в реакцию



Далее при 1100–1350 °С образуются основные силикаты и алюминаты:



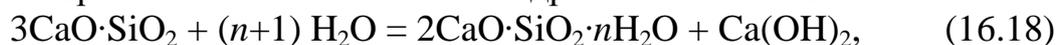
Дальнейшее нагревание приводит к тому, что вся свободная известь связывается в высокоосновные силикаты и алюминаты (см. уравнения (16.15)–(16.17)), материал спекается в гранулы размером 4–20 мм (при 1450 °С треть вещества плавится). Полученный продукт обжига называют *клинкером*. Его состав отражает табл. 16.2. После тонкого помола и внесения специальных добавок цемент отправляют потребителю. При длительном хранении цемента существенно снижается его активность.

Таблица 16.2

Минеральный состав цементного клинкера

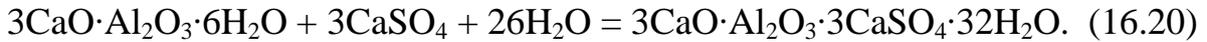
Формула	Символ	Название	Содержание, %	Теплота гидратации, кДж/кг
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Алит	40–65	500
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Белит	15–40	260
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Целит	5–15	850
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF		10–20	420

Рассмотрим *процессы, протекающие при затворении и твердении портландцемента*. Взаимодействие высокоосновных силикатов и алюминатов с водой приводит к выделению гидроксида кальция, быстрому насыщению им раствора и выделению в твердом виде, а также к интенсивному гидролизу с образованием комплексных гидроксоалюминатов:





Реакция (16.19) приводит к слишком быстрому схватыванию массы. Для замедления этого процесса в состав цемента вводят добавку до 5 % гипса. Пока он весь не прореагирует согласно схеме (16.20), схватывание не происходит (замедление – 1–3 ч):



Образующийся в результате взаимодействия (16.20) гидросульфогидроалюминат кальция носит название *эттрингит*. Кроме перечисленных, протекают процессы:



Образующиеся малорастворимые соединения выделяются в коллоидном виде с последующим превращением в гель и кристаллизацией в форме переплетающихся волокон (рис. 16.2). В составе цементного камня после твердения обнаруживаются гидроксид, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а также заключенные в поры вода и воздух (обычно пористость колеблется в пределах 5–15 %). Бетон способен насыщаться водой и фильтровать ее через себя.

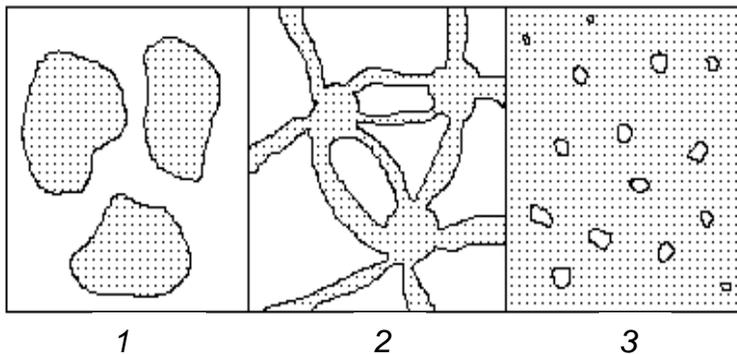
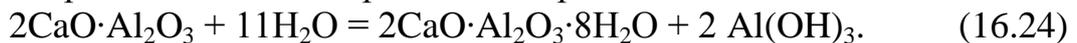


Рис. 16.2. Стадии твердения цемента: 1 – коллоидные частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и эттрингита; 2 – гидрогель (через 1–5 ч после затворения); 3 – пористый камень войлочной структуры (через 28 сут)

Глиноземистый цемент – высокопрочное быстротвердеющее вяжущее с высоким содержанием метаалюмината кальция, получают из глины и известняка при 1500 °С:



Его твердение связано с протеканием реакции



В составе глиноземистого бетона нет свободного гидроксида кальция, поэтому он устойчивее в пресной воде, но боится щелочных растворов.

16.3. Коррозия бетона и борьба с ней

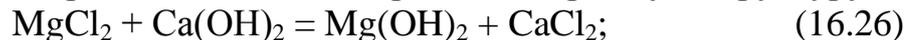
Коррозия бетона – самопроизвольное разрушение его под воздействием окружающей среды, представленное несколькими разновидностями:

коррозия выщелачивания – связана с растворением некоторых компонентов бетона в воде. В первую очередь растворяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (растворимость – $1,7 \text{ г/дм}^3$). В кислой среде, а также в присутствии комплексообразователей и хлоридов растворимость и скорость выщелачивания возрастают;

углекислотная коррозия – разновидность коррозии выщелачивания. При контакте бетона с водой, насыщаемой углекислым газом, протекает реакция превращения малорастворимого карбоната в хорошо растворимый гидрокарбонат кальция:



магнезиальная коррозия – протекает в присутствии растворимых солей магния. Гидроксид кальция из состава бетона имеет более высокую растворимость, чем гидроксид магния, который имеет рыхлую структуру:



сульфатная коррозия – протекает в присутствии растворимых сульфатов, например Na_2SO_4 , и вызывает образование этtringита за счет минералов из состава бетона (см. уравнение (16.20)); этtringит имеет малую плотность, что вызывает увеличение объема пораженного участка в 2,9 раза и является причиной растрескивания бетона;

коррозия замораживания – наблюдается обычно на высокопористом бетоне, который после насыщения водой замораживается. Вода при кристаллизации расширяется и разрушает бетон.

Присутствие в окружающей среде аммиачной селитры, суперфосфата приводит к образованию в бетоне растворимых или разрыхляющих продуктов и способствует коррозии.

Борьбу с коррозией бетона ведут по нескольким направлениям: выбор состава цемента (ограничение по свободным CaO и MgO , эти оксиды должны быть полностью гидратированы до твердения), повышение плотности бетона (за счет применения ПАВ, полимерных наполнителей и виброуплотнения), применение защитных покрытий (битум, краска, полимерные пленки) и гидроизолирующих прослоек.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

17. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

17.1. Закон эквивалентов

1. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для реакции с 18 г алюминия Al . Какая масса оксида алюминия Al_2O_3 при этом образуется?

2. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для реакции с 6 г магния Mg . Какая масса оксида магния MgO при этом образуется?

3. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для реакции с 13 г цинка Zn . Какая масса оксида цинка ZnO при этом образуется?

4. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для реакции с 14 г лития Li . Какая масса оксида лития Li_2O при этом образуется?

5. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для полного окисления 30 г углерода C . Какая масса оксида углерода(IV) CO_2 при этом образуется?

6. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) потребуется для реакции с 9,2 г натрия Na . Какая масса гидрида натрия NaN при этом образуется?

7. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) потребуется для реакции с 8 г кальция Ca . Какая масса гидрида кальция CaH_2 при этом образуется?

8. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) потребуется для реакции с 2,8 г лития Li . Какая масса гидрида лития LiH при этом образуется?

9. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 16 г кальция Ca . Какая масса хлорида кальция $CaCl_2$ при этом образуется?

10. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 6 г магния Mg . Какая масса хлорида магния $MgCl_2$ при этом образуется?

11. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 9,2 г натрия Na . Какая масса хлорида натрия $NaCl$ при этом образуется?

12. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 18 г алюминия Al . Какая масса хлорида алюминия $AlCl_3$ при этом образуется?

13. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 8 г меди Cu . Какая масса хлорида меди(II) CuCl_2 при этом образуется?

14. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 14 г железа Fe . Какая масса хлорида железа(III) FeCl_3 при этом образуется?

15. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем хлора Cl_2 (н.у.) потребуется для реакции с 2,6 г цинка Zn . Какая масса хлорида цинка ZnCl_2 при этом образуется?

16. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) выделится в результате реакции 8 г натрия Na с водой H_2O . Какая масса гидроксида натрия NaOH при этом образуется?

17. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) выделится в результате реакции 15,6 г калия K с водой H_2O . Какая масса гидроксида калия KOH при этом образуется?

18. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) выделится в результате реакции 2,74 г бария Ba с водой H_2O . Какая масса гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при этом образуется?

19. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) выделится в результате реакции 2,6 г цинка Zn с соляной кислотой HCl . Какая масса хлорида цинка ZnCl_2 при этом образуется?

20. Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем водорода H_2 (н.у.) выделится в результате реакции 9,6 г магния Mg с соляной кислотой HCl . Какая масса хлорида магния MgCl_2 при этом образуется?

17.2. Строение атома. Периодический закон Д.И. Менделеева

21. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 25 и 33. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

22. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 23 и 34. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную

степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

23. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 22 и 35. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

24. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 21 и 15. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

25. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 30 и 51. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

26. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 48 и 16. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

27. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 56 и 34. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

28. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 37 и 52. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную

степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

29. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 20 и 34. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

30. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 17 и 22. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

31. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 12 и 53. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

32. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 19 и 34. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

33. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 17 и 38. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

34. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 14 и 22. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную

степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

35. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 20 и 53. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

36. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 15 и 25. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

37. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 33 и 55. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

38. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 13 и 52. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

39. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 24 и 53. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

40. Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 16 и 56. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную

и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

17.3. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

41. Составьте уравнение реакции ацетилена C_2H_2 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

42. Составьте уравнение реакции этилена C_2H_4 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

43. Составьте уравнение реакции этана C_2H_6 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

44. Составьте уравнение реакции паров бензола C_6H_6 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

45. Составьте уравнение реакции метана CH_4 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

46. Составьте уравнение реакции паров метилового спирта CH_3OH с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

47. Составьте уравнение реакции паров этилового спирта C_2H_5OH с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

48. Составьте уравнение реакции газообразного сероуглерода CS_2 с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и оксид серы(IV) SO_2 . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

49. Составьте уравнение реакции газообразного сероводорода H_2S с кислородом O_2 , в результате которой образуются оксид серы(IV) SO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

50. Составьте уравнение некаталитического окисления аммиака NH_3 кислородом O_2 , в результате которого образуются азот N_2 и газообразная вода H_2O (пары воды). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

51. Составьте уравнение каталитического окисления аммиака NH_3 кислородом O_2 , в результате которого образуются оксид азота(II) NO и газообразная вода H_2O (пары воды). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

52. Составьте уравнение взаимодействия оксида углерода(II) CO с водородом H_2 , в результате которого образуется метанол CH_3OH . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

53. Составьте уравнение взаимодействия оксида железа(III) Fe_2O_3 с водородом H_2 , в результате которого образуются металлическое железо Fe и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

54. Составьте уравнение взаимодействия оксида железа(III) Fe_2O_3 с графитом C , в результате которого образуются металлическое железо Fe и

углекислый газ CO_2 . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

55. Составьте уравнение взаимодействия оксида железа(III) Fe_2O_3 с оксидом углерода(II) CO , в результате которого образуются металлическое железо Fe и оксид углерода(IV) CO_2 . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

56. Составьте уравнение взаимодействия оксида железа(III) Fe_2O_3 с алюминием Al , в результате которого образуются металлическое железо Fe и оксид алюминия(III) Al_2O_3 . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

57. Составьте уравнение реакции взаимодействия оксида углерода(II) CO с водородом H_2 , в результате которого образуются метан CH_4 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

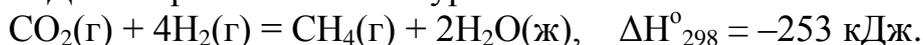
58. Составьте уравнение реакции углекислого газа CO_2 с графитом C , единственным продуктом которой является оксид углерода(II) – угарный газ CO . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

59. Составьте уравнение реакции конверсии метана – взаимодействия CH_4 и паров H_2O (газообразной воды) с образованием оксида углерода(II) CO и водорода H_2 . Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

60. Составьте уравнение реакции получения этилового спирта (этанола) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ взаимодействием этилена C_2H_4 и паров H_2O (газообразной воды). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования $\Delta H_f^\circ_{298}$ соответствующих химических веществ (см. прилож., табл. Пб), вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

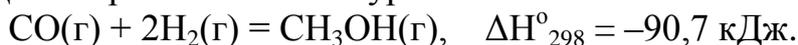
17.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций

61. Дано термохимическое уравнение:



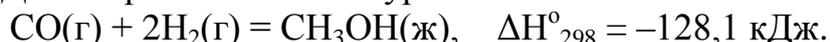
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

62. Дано термохимическое уравнение:



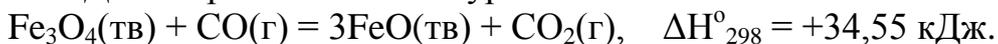
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

63. Дано термохимическое уравнение:



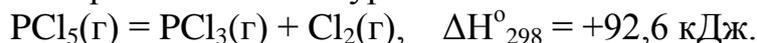
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

64. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

65. Дано термохимическое уравнение:



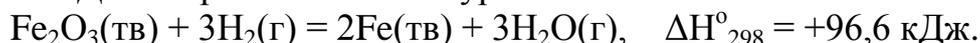
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

66. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

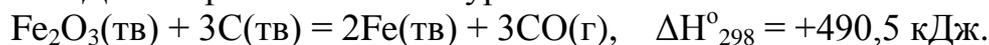
67. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой

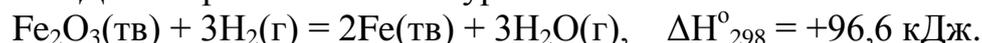
реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

68. Дано термохимическое уравнение:



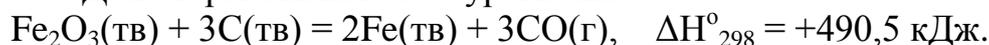
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

69. Дано термохимическое уравнение:



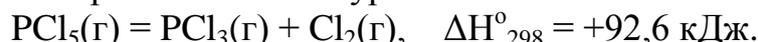
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

70. Дано термохимическое уравнение:



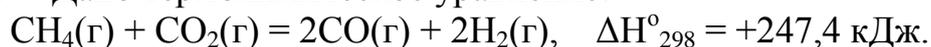
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

71. Дано термохимическое уравнение:



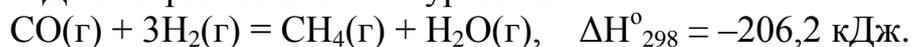
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

72. Дано термохимическое уравнение:



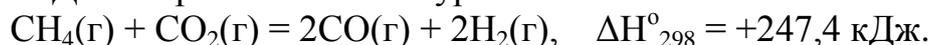
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

73. Дано термохимическое уравнение:



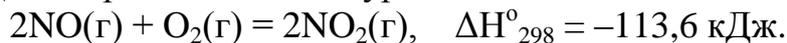
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

74. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

75. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

76. Дано термохимическое уравнение:



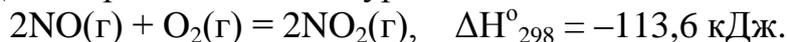
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

77. Дано термохимическое уравнение:



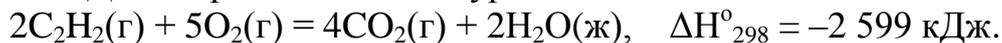
Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

78. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), определите, при какой температуре эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

79. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему? Объясните уменьшение энтропии в ходе этой реакции.

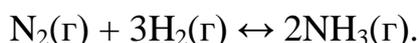
80. Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (см. прилож., табл. П7), вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

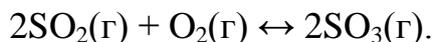
17.5. Химическая кинетика и равновесие

81. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



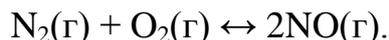
Как изменится скорость прямой реакции – образования аммиака, если концентрацию водорода H_2 увеличить в 3 раза?

82. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



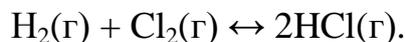
Как изменится скорость прямой реакции – образования оксида серы(VI) SO_3 , если концентрацию оксида серы(IV) SO_2 увеличить в 2 раза?

83. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



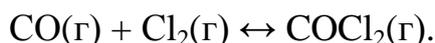
Как изменится скорость прямой реакции – образования оксида азота(II) NO , если давление в системе увеличить в 3 раза?

84. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



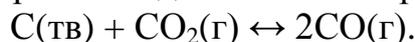
Как изменится скорость прямой реакции – образования хлороводорода HCl , если давление в системе увеличить в 2 раза?

85. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



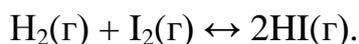
Как изменится скорость прямой реакции – образования фосгена $COCl_2$, если давление в системе уменьшить в 3 раза?

86. Напишите выражение для константы равновесия в системе



Как изменится скорость прямой реакции – образования оксида углерода(II) CO , если давление в системе увеличить в 2 раза?

87. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



Как изменится скорость прямой реакции – образования иодоводорода HI , если концентрацию водорода H_2 увеличить в 3 раза?

88. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если повысить температуру от 300 до 340 К. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 3.

89. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 400 до 350 К. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

90. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если повысить температуру от 350 до 380 К. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

91. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 350 до 320 К. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 3.

92. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если повысить температуру от 150 до 200 °С. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

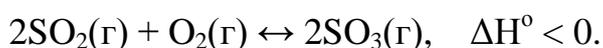
93. Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 420 до 380 °С. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 3.

94. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования аммиака NH_3 ?

95. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования оксида серы(VI) SO_3 ?

96. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования оксида азота(II) NO ?

97. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



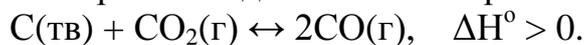
Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования хлороводорода HCl ?

98. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



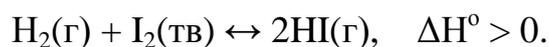
Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования фосгена COCl_2 ?

99. Напишите выражение для константы равновесия в системе



Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования оксида углерода(II) CO ?

100. Напишите выражение для константы равновесия в гомогенной системе



Какие факторы и как следует изменить, чтобы сместить равновесие в ней вправо – в сторону образования иодоводорода HI ?

17.6. Способы выражения состава раствора

101. Какой объем 4,65%-го (по массе) раствора гидроксида натрия NaOH (плотностью 1,05 г/см³) потребуется для приготовления 100 см³ раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³?

102. Какой объем 12%-го (по массе) раствора серной кислоты H₂SO₄ (плотностью 1,08 г/см³) потребуется для приготовления 250 см³ раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм³?

103. Какой объем 9,96%-го (по массе) раствора гидроксида калия KOH (плотностью 1,09 г/см³) потребуется для приготовления 1000 см³ раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм³?

104. Какой объем 14,5%-го (по массе) раствора соляной кислоты HCl (плотностью 1,07 г/см³) потребуется для приготовления 500 см³ раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³?

105. Какой объем 22,4%-го (по массе) раствора гидроксида калия KOH (плотностью 1,21 г/см³) потребуется для приготовления 250 см³ раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм³?

106. Какой объем 27%-го (по массе) раствора азотной кислоты HNO₃ (плотностью 1,16 г/см³) потребуется для приготовления 100 см³ раствора HNO₃ с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/дм³?

107. Какой объем 6,47%-го (по массе) раствора гидроксида натрия NaOH (плотностью 1,07 г/см³) потребуется для приготовления 500 см³ раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/дм³?

108. Какой объем 20%-го (по массе) раствора серной кислоты H₂SO₄ (плотностью 1,14 г/см³) потребуется для приготовления 200 см³ раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/дм³?

109. Какой объем 14,6%-го (по массе) раствора фосфорной кислоты H₃PO₄ (плотностью 1,08 г/см³) потребуется для приготовления 100 см³ раствора H₃PO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,3 моль/дм³?

110. Какой объем 13,5%-го (по массе) раствора соляной кислоты HCl (плотностью 1,065 г/см³) потребуется для приготовления 1000 см³ раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/дм³?

111. Какой объем 4,58%-го (по массе) раствора гидроксида калия KOH (плотностью 1,04 г/см³) потребуется для приготовления 500 см³ раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм³?

112. Какой объем 7,53%-го (по массе) раствора азотной кислоты HNO₃ (плотностью 1,04 г/см³) потребуется для приготовления 250 см³ раствора HNO₃ с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³?

113. Какой объем 7,71%-го (по массе) раствора серной кислоты H₂SO₄ (плотностью 1,05 г/см³) потребуется для приготовления 200 см³ раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/дм³?

114. Какой объем 4,0%-го (по массе) раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 (плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 250 см^3 раствора H_3PO_4 с молярной концентрацией эквивалента $1,2 \text{ моль/дм}^3$?

115. Какой объем 10,5%-го (по массе) раствора соляной кислоты HCl (плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 500 см^3 раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

116. Какой объем 15,2%-го (по массе) раствора гидроксида калия KOH (плотностью $1,14 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 200 см^3 раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента $0,5 \text{ моль/дм}^3$?

117. Какой объем 30,0%-го (по массе) раствора азотной кислоты HNO_3 (плотностью $1,18 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 2500 см^3 раствора HNO_3 с молярной концентрацией эквивалента $0,2 \text{ моль/дм}^3$?

118. Какой объем 12,0%-го (по массе) раствора серной кислоты H_2SO_4 (плотностью $1,08 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 250 см^3 раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента $0,2 \text{ моль/дм}^3$?

119. Какой объем 10,1%-го (по массе) раствора гидроксида натрия NaOH (плотностью $1,11 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 100 см^3 раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента $0,5 \text{ моль/дм}^3$?

120. Какой объем 16,5%-го (по массе) раствора соляной кислоты HCl (плотностью $1,08 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 500 см^3 раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента $0,4 \text{ моль/дм}^3$?

17.7. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

121. Температура кристаллизации раствора, содержащего $66,3 \text{ г}$ некоторого неэлектролита в 500 г воды H_2O , равна $-0,558 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая постоянная воды равна $1,86 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль}$.

122. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ следует растворить в 150 г воды H_2O , чтобы температура кристаллизации раствора понизилась на $0,465 \text{ }^\circ\text{C}$? Криоскопическая постоянная воды равна $1,86 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль}$.

123. При растворении $4,86 \text{ г}$ серы в 60 г бензола C_6H_6 температура кипения его повысилась на $0,81 \text{ }^\circ\text{C}$. Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе? Эбулиоскопическая постоянная бензола C_6H_6 равна $2,57 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль}$.

124. Какую массу анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ следует растворить в 50 г диэтилового эфира, чтобы температура кипения раствора оказалась на $0,53 \text{ }^\circ\text{C}$ выше температуры кипения диэтилового эфира? Эбулиоскопическая постоянная диэтилового эфира равна $2,12 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль}$.

125. Вычислите температуру кристаллизации 2%-го (по массе) водного раствора этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Криоскопическая постоянная воды H_2O равна $1,86 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль}$.

126. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола C_6H_6 , кристаллизуется при $5,296^\circ C$. Температура кристаллизации бензола C_6H_6 составляет $5,5^\circ C$, а его криоскопическая постоянная равна $5,1$ (градус \cdot кг)/моль. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

127. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $C_{10}H_{16}O$ в 100 г бензола C_6H_6 , кипит при $80,714^\circ C$. Температура кипения бензола равна $80,2^\circ C$. Вычислите эбулиоскопическую постоянную бензола.

128. Вычислите массовую долю сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в водном растворе, который кристаллизуется при температуре $-0,93^\circ C$. Криоскопическая постоянная воды H_2O равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

129. Вычислите температуру кристаллизации водного раствора карбамида $(NH_2)_2CO$, содержащего 5 г растворенного вещества в 150 г воды H_2O . Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

130. Вычислите массовую долю глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в водном растворе, если известно, что этот раствор кипит при температуре $100,39^\circ C$. Эбулиоскопическая постоянная воды H_2O равна $0,52$ (градус \cdot кг)/моль.

131. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды H_2O , кристаллизуется при $-0,279^\circ C$. Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

132. Вычислите температуру кипения 5%-го (по массе) раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле C_6H_6 . Температура кипения бензола C_6H_6 составляет $80,2^\circ C$. Эбулиоскопическая постоянная бензола равна $2,57$ (градус \cdot кг)/моль.

133. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого электролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^\circ C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества, если криоскопическая постоянная воды равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

134. Вычислите криоскопическую постоянную уксусной кислоты CH_3COOH , если известно, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты CH_3COOH , кристаллизуется при $15,718^\circ C$. Температура кристаллизации уксусной кислоты CH_3COOH равна $16,65^\circ C$.

135. Вычислите массовую долю метанола CH_3OH в водном растворе, температура кристаллизации которого составляет $-2,79^\circ C$. Криоскопическая постоянная воды H_2O равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

136. Вычислите массовую долю глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в водном растворе, если известно, что этот раствор кипит при температуре $100,26^\circ C$. Эбулиоскопическая постоянная воды равна $0,52$ (градус \cdot кг)/моль.

137. Сколько граммов фенола следует растворить в 125 г бензола C_6H_6 , чтобы температура кристаллизации полученного раствора оказалась на $1,7^\circ C$ ниже температуры кристаллизации бензола C_6H_6 ? Криоскопическая постоянная бензола равна $5,1$ (градус \cdot кг)/моль.

138. Вычислите температуру кипения 15%-го (по массе) водного раствора пропилового спирта C_3H_7OH . Эбулиоскопическая постоянная воды H_2O равна 0,52 (градус \cdot кг)/моль.

139. Сколько граммов карбамида $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды H_2O , чтобы температура кипения раствора повысилась на 0,26 $^{\circ}C$? Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52 (градус \cdot кг)/моль.

140. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды H_2O температура кристаллизации понижается на 0,372 $^{\circ}C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества, если криоскопическая постоянная воды равна 1,86 (градус \cdot кг)/моль.

17.8. Реакции ионного обмена

141. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) $(NH_4)_2SO_4$ и KOH ; б) $CaCl_2$ и K_2CO_3 ; в) $Ba(OH)_2$ и HBr .

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



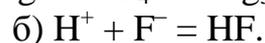
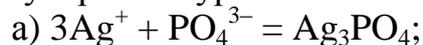
143. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) Na_2SO_4 и $BaCl_2$; б) HCl и $(NH_4)_2CO_3$; в) $Ca(OH)_2$ и H_2SO_4 .

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



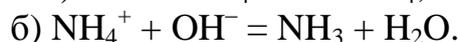
145. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) K_2SO_3 и H_2SO_4 ; б) $CuCl_2$ и $NaOH$; в) HNO_3 и $Mg(OH)_2$.

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



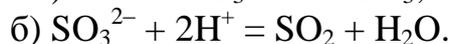
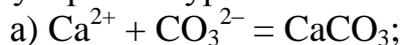
147. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) ZnS и HCl ; б) $MgBr_2$ и $NaOH$; в) H_2SO_4 и $Cu(OH)_2$.

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



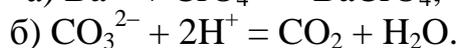
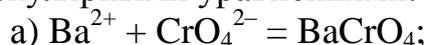
149. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) CuSO_4 и H_2S ; б) BaCO_3 и HCl ; в) KOH и H_2SO_4 .

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



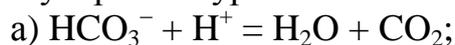
151. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) H_2S и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 ; в) KOH и NH_4Br .

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



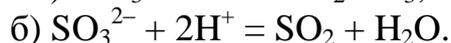
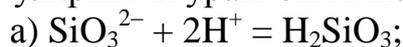
153. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) CaCO_3 и HCl ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; в) NaNO_2 и HNO_3 .

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



155. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) NaOH и NH_4NO_2 ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) CH_3COOK и HCl .

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



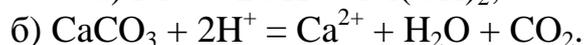
157. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) BaCO_3 и HNO_3 ; б) CdSO_4 и Na_2S ; в) KCN и HI .

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



159. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) Na_2SiO_3 и H_2SO_4 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и HCl ; в) HNO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

160. Составьте по 3 молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



17.9. Ионное равновесие воды. Водородный показатель pH

161. Вычислите величину pH водного раствора, в $5,0 \text{ дм}^3$ которого содержится $0,315 \text{ г HNO}_3$.

162. Вычислите величину pH водного раствора, в 200 см^3 которого содержится 8 мг NaOH .

163. Вычислите величину pH водного раствора, в 10 дм^3 которого содержится $0,049 \text{ г H}_2\text{SO}_4$.

164. Вычислите величину pH водного раствора, в 200 см^3 которого содержится $17,1 \text{ мг Ba(OH)}_2$.

165. Вычислите величину pH водного раствора, в 4 дм^3 которого содержится $14,6 \text{ мг HCl}$.

166. Вычислите величину pH водного раствора, в 100 см^3 которого содержится $5,6 \text{ мг KOH}$.

167. Вычислите величину pH водного раствора, в 400 см^3 которого содержится $25,2 \text{ мг HNO}_3$.

168. Вычислите величину pH водного раствора, в 80 см^3 которого содержится $0,032 \text{ г NaOH}$.

169. Вычислите величину pH водного раствора, в 200 см^3 которого содержится $9,8 \text{ мг H}_2\text{SO}_4$.

170. Вычислите величину pH водного раствора, в 20 дм^3 которого содержится $0,162 \text{ г HBr}$.

171. Вычислите величину pH водного раствора, в 100 см^3 которого содержится $8,55 \text{ мг Ba(OH)}_2$.

172. Вычислите величину pH водного раствора, в 80 см^3 которого содержится $2,92 \text{ мг HCl}$.

173. Вычислите величину pH водного раствора, в 750 см^3 которого содержится $0,042 \text{ г KOH}$.

174. Вычислите величину pH водного раствора, в 200 см^3 которого содержится $1,26 \text{ мг HNO}_3$.

175. Вычислите величину pH водного раствора, в 200 см^3 которого содержится 8 мг NaOH .

176. Вычислите величину pH водного раствора, в 140 см^3 которого содержится $6,86 \text{ мг H}_2\text{SO}_4$.

177. Вычислите величину pH водного раствора, в $0,6 \text{ дм}^3$ которого содержится $51,3 \text{ мг Ba(OH)}_2$.

178. Вычислите величину pH водного раствора, в 20 дм^3 которого содержится $0,73 \text{ г HCl}$.

179. Вычислите величину pH водного раствора, в 800 см^3 которого содержится $44,8 \text{ мг KOH}$.

180. Вычислите величину pH водного раствора, в 50 см^3 которого содержится $6,4 \text{ мг HI}$.

17.10. Гидролиз солей

181. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов хлорида алюминия AlCl_3 и сульфида натрия Na_2S . Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо и до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

182. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) Na_2CO_3 ; в) NH_4Cl . Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

183. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; б) Na_3PO_4 ; в) CuBr_2 . Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

184. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) K_2S ; б) CuSO_4 ; в) ZnCl_2 . Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

185. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) FeCl_3 ; б) CH_3COOK ; в) Na_2SO_3 . Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

186. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов бромиды хрома (III) CrBr_3 и сульфида калия K_2S . Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо и до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

187. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) NaF ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

188. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; б) K_2S ; в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

189. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) K_2SO_3 ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; в) NiBr_2 . Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

190. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и карбоната натрия K_2CO_3 . Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо и до конца с образованием соответствующих

основания и кислоты, при этом угольная кислота разлагается на воду и углекислый газ.

191. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) FeCl_3 ; б) Na_2S ; в) ZnSO_4 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

192. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) Al_2S_3 ; б) KF ; в) NH_4NO_3 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, примерно равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

193. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) CuSO_4 ; б) K_3PO_4 ; в) MgCl_2 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

194. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) Cs_2CO_3 ; б) Cr_2S_3 ; в) ZnSO_4 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, примерно равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

195. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3 . Каждая из взятых солей гидролизуются необратимо и до конца с образованием соответствующих основания и кислоты, при этом угольная кислота H_2CO_3 разлагается на воду и углекислый газ.

196. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; в) KCN . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, примерно равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

197. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) AlCl_3 ; б) Na_3PO_4 ; в) FeSO_4 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

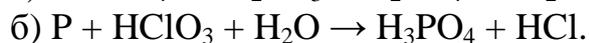
198. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) MgCl_2 ; б) K_2SO_3 ; в) NH_4NO_3 . Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

199. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) CuBr_2 ; б) NaNO_2 ; в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

200. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) K_2SO_3 ; б) NH_4Br ; в) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Какое значение pH (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

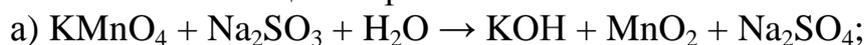
17.11. Окислительно-восстановительные реакции

201. Реакции выражаются схемами:



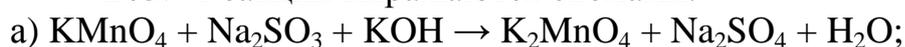
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

202. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

203. Реакции выражаются схемами:



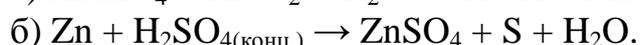
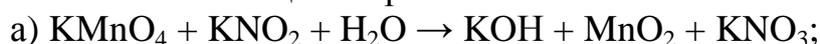
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

204. Реакции выражаются схемами:



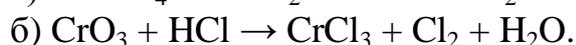
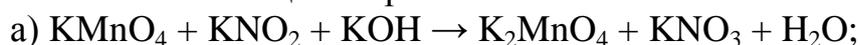
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

205. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

206. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество

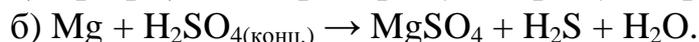
является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

207. Реакции выражаются схемами:



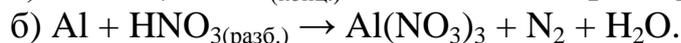
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

208. Реакции выражаются схемами:



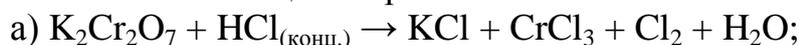
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

209. Реакции выражаются схемами:



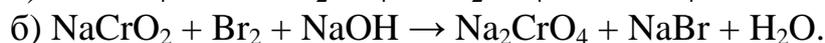
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

210. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

211. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

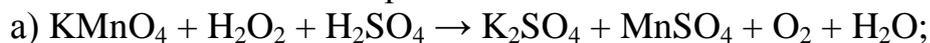
212. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество

является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

213. Реакции выражаются схемами:



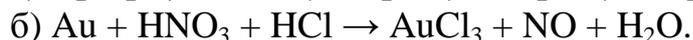
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

214. Реакции выражаются схемами:



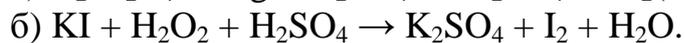
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

215. Реакции выражаются схемами:



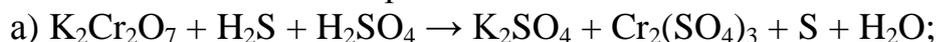
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

216. Реакции выражаются схемами:



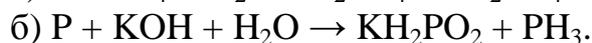
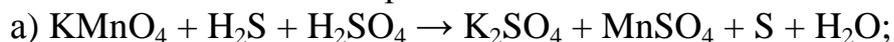
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

217. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

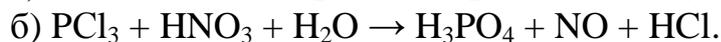
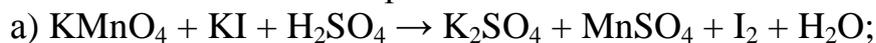
218. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество

является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

219. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

220. Реакции выражаются схемами:



Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

17.12. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

221. Гальванический элемент состоит из двух электродов: цинкового с концентрацией ионов цинка $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного серебряного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

222. Гальванический элемент состоит из двух электродов: магниевового с концентрацией ионов магния $[\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного медного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

223. Гальванический элемент состоит из двух электродов: никелевого с концентрацией ионов никеля $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного золотого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

224. Гальванический элемент состоит из двух электродов: алюминиевого с концентрацией ионов алюминия $[\text{Al}^{3+}] = 0,001$ моль/дм³ и стандартного оловянного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента.

Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

225. Гальванический элемент состоит из двух электродов: кадмиевого с концентрацией ионов кадмия $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного серебряного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

226. Гальванический элемент состоит из двух электродов: оловянного с концентрацией ионов олова $[\text{Sn}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного медного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

227. Гальванический элемент состоит из двух электродов: серебряного с концентрацией ионов серебра $[\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/дм³ и стандартного цинкового. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

228. Гальванический элемент состоит из двух электродов: медного с концентрацией ионов меди $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного никелевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

229. Гальванический элемент состоит из двух электродов: магниевое с концентрацией ионов магния $[\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного никелевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения протекающих электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

230. Гальванический элемент состоит из двух электродов: кадмиевого с концентрацией ионов кадмия $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного магниевое. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

231. Гальванический элемент состоит из двух электродов: медного с концентрацией ионов меди $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного цинкового. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

232. Гальванический элемент состоит из двух электродов: серебряного с концентрацией ионов серебра $[Ag^+] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного оловянного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

233. Гальванический элемент состоит из двух электродов: золотого с концентрацией ионов золота $[Au^{3+}] = 0,001$ моль/дм³ и стандартного кадмиевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

234. Гальванический элемент состоит из двух электродов: оловянного с концентрацией ионов олова $[Sn^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного магниевое. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

235. Гальванический элемент состоит из двух электродов: свинцового с концентрацией ионов свинца $[Pb^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного никелевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

236. Гальванический элемент состоит из двух электродов: магниевое с концентрацией ионов магния $[Mg^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного свинцового. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

237. Гальванический элемент состоит из двух электродов: цинкового с концентрацией ионов цинка $[Zn^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного медного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

238. Гальванический элемент состоит из двух электродов: медного с концентрацией ионов меди $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного алюминиевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

239. Гальванический элемент состоит из двух электродов: алюминиевого с концентрацией ионов алюминия $[Al^{3+}] = 0,001$ моль/дм³ и стандартного серебряного. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

240. Гальванический элемент состоит из двух электродов: никелевого с концентрацией ионов никеля $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/дм³ и стандартного магниевого. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

17.13. Электролиз водных растворов

241. Электролиз водного раствора сульфата меди(II) $CuSO_4$ проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

242. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами хлорида меди(II) $CuCl_2$ и нитрата калия KNO_3 соответственно, на аноде второго электролизера выделилось 11,2 дм³ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде первого электролизера.

243. Электролиз водного раствора иодида калия KI проводили при силе тока 4 А в течение 2 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на аноде, и объем газа (н.у.), выделившегося на катоде.

244. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами нитрата серебра $AgNO_3$ и иодида калия KI соответственно, на катоде второго электролизера выделилось 11,2 дм³ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде первого электролизера.

245. Электролиз водного раствора нитрата натрия $NaNO_3$ проводили при силе тока 2 А в течение 30 мин. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

246. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные соответственно водными растворами сульфата меди(II) CuSO_4 и хлорида натрия NaCl , на аноде второго электролизера выделилось $5,6 \text{ дм}^3$ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде первого электролизера.

247. Электролиз водного раствора хлорида меди(II) CuCl_2 проводили при силе тока 3 А в течение $1,5 \text{ ч}$. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

248. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами сульфата натрия Na_2SO_4 и бромида меди(II) CuBr_2 соответственно, на катоде первого электролизера выделилось $2,8 \text{ дм}^3$ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде второго электролизера.

249. Электролиз водного раствора нитрата серебра AgNO_3 проводили при силе тока 3 А в течение 4 ч . Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

250. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами нитрата натрия NaNO_3 и сульфата магния MgSO_4 соответственно, на катоде первого электролизера выделилось $5,6 \text{ дм}^3$ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде второго электролизера.

251. Электролиз водного раствора хлорида натрия NaCl проводили при силе тока 2 А в течение 3 ч . Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

252. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами сульфата меди(II) CuSO_4 и иодида калия KI соответственно, на катоде первого электролизера образовалось 8 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на катоде второго электролизера.

253. Электролиз водного раствора нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ проводили при силе тока 2 А в течение 5 ч . Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

254. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами нитрата серебра AgNO_3 и хлорида натрия NaCl соответственно, на катоде первого электролизера образовалось 2,16 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на катоде второго электролизера.

255. Электролиз водного раствора гидроксида калия KOH проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

256. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами бромида натрия NaBr и нитрата калия KNO_3 соответственно, на аноде первого электролизера образовалось 8 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на аноде второго электролизера.

257. Электролиз водного раствора серной кислоты H_2SO_4 проводили при силе тока 3 А в течение 5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

258. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами хлорида меди(II) CuCl_2 и гидроксида калия KOH соответственно, на катоде первого электролизера образовалось 2,56 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на аноде второго электролизера.

259. Электролиз водного раствора бромида бария BaBr_2 проводили при силе тока 2,5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на аноде, и объем газа (н.у.), выделившегося на катоде.

260. При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами серной кислоты H_2SO_4 и нитрата серебра AgNO_3 соответственно, на катоде второго электролизера образовалось 5,4 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на катоде первого электролизера.

17.14. Коррозия металлов

261. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Zn – Cu будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 4; б) при рН = 9.

262. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Ni – Fe будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 3; б) при рН = 7.

263. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Fe – Sn будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 2; б) при рН = 8.

264. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Sn – Cu будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 4; б) при рН = 7.

265. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Zn – Ni будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 3; б) при рН = 8.

266. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Fe – Mg будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 2; б) при рН = 9.

267. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Zn – Ag будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 4; б) при рН = 7.

268. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Pb – Cu будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 2; б) при рН = 8.

269. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Cd – Pb будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 3; б) при рН = 7.

270. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Ni – Cd будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при рН = 4; б) при рН = 9.

271. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Fe – Mg будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 2; б) при pH = 9.

272. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Pb – Zn будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 3; б) при pH = 7.

273. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Ag – Mg будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 4; б) при pH = 8.

274. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Mg – Sn будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 2; б) при pH = 7.

275. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Fe – Ag будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 4; б) при pH = 9.

276. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Mg – Cu будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 3; б) при pH = 8.

277. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Ag – Ni будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 2; б) при pH = 7.

278. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Zn – Mg будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 3; б) при pH = 8.

279. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Cd – Zn будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 4; б) при pH = 9.

280. Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре Pb – Fe будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии: а) при pH = 2; б) при pH = 7.

17.15. Жесткость воды и методы ее устранения

281. В 1 дм³ воды содержится 36,48 мг ионов магния Mg²⁺ и 50,1 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 20 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

282. В 2,5 дм³ воды содержится 72,96 мг ионов магния Mg²⁺ и 100,2 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 10 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

283. В 3 дм³ воды содержится 60,8 мг ионов магния Mg²⁺ и 200,4 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 15 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

284. В 0,8 дм³ воды содержится 24,32 мг ионов магния Mg²⁺ и 100,2 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 25 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

285. В 2 дм³ воды содержится 30,4 мг ионов магния Mg²⁺ и 150,3 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 10 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

286. В 2,5 дм³ воды содержится 36,48 мг ионов магния Mg²⁺ и 140,3 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 50 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

287. В 2 дм³ воды содержится 36,48 мг ионов магния Mg²⁺ и 180,4 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 8 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

288. В 1 дм³ воды содержится 30,4 мг ионов магния Mg²⁺ и 90,2 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 10 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

289. В 1,5 дм³ воды содержится 60,8 мг ионов магния Mg²⁺ и 140,3 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 16 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

290. В 4 дм³ воды содержится 97,3 мг ионов магния Mg²⁺ и 400,8 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 25 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

291. В 2 дм³ воды содержится 24,32 мг ионов магния Mg²⁺ и 160,3 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 12 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

292. В 2,5 дм³ воды содержится 91,2 мг ионов магния Mg²⁺ и 250,5 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 16 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

293. В 15 дм³ воды содержится 364,8 мг ионов магния Mg²⁺ и 1,2024 г ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 3 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

294. В 0,8 дм³ воды содержится 6,08 мг ионов магния Mg²⁺ и 90,18 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 5 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

295. В 20 дм³ воды содержится 0,4864 г ионов магния Mg²⁺ и 1,4028 г ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 50 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

296. В 1,5 дм³ воды содержится 43,78 мг ионов магния Mg²⁺ и 120,2 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 12 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

297. В 1,6 дм³ воды содержится 60,8 мг ионов магния Mg²⁺ и 100,2 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 4 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

298. В 2 дм³ воды содержится 66,88 мг ионов магния Mg²⁺ и 130,3 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 10 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

299. В 3 дм³ воды содержится 85,12 мг ионов магния Mg²⁺ и 160,4 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 40 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

300. В 5 дм³ воды содержится 170,3 мг ионов магния Mg²⁺ и 320,7 мг ионов кальция Ca²⁺. Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na₂CO₃ необходимо прибавить к 16 м³ такой воды для устранения ее общей жесткости?

17.16. Варианты контрольных заданий

В процессе изучения курса химии каждому студенту необходимо выполнить контрольную работу. Контрольная работа не должна быть самоцелью; она является лишь формой методической помощи при изучении курса, и к ее выполнению следует приступать только после усвоения теоретического материала.

Вариант выбирается из приведенной ниже таблицы в соответствии с последними двумя цифрами номера студенческого билета (зачетной книжки). Например, студент, имеющий студенческий билет с номером 16324, должен выполнить 24-й вариант контрольной работы. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем *не рецензируется и не засчитывается*.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. При решении задач необходимо приводить весь ход решения и все математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена. Для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля; писать четко и ясно. Номера и условия задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы, оформленный в соответствии с действующим стандартом.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и передать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Все исправления должны быть выполнены в конце тетради, а не в рецензированном тексте.

К сдаче экзамена (зачета) допускаются только те студенты, которые выполнили контрольную работу и получили за нее отметку «зачтено». Наличие у студента оригинала зачтенной контрольной работы является необходимым условием допуска к экзамену (зачету) по курсу «Химия».

Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за устной или письменной консультацией к преподавателю, рецензирующему контрольные работы. Консультации можно получить как по вопросам организации самостоятельной работы, так и по методическим вопросам.

Варианты контрольных заданий

Номер вари- анта	Номера задач, относящихся к данному варианту														
01	1	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241	261	281
02	2	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242	262	282
03	3	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243	263	283
04	4	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244	264	284
05	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245	265	285
06	6	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246	266	286
07	7	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247	267	287
08	8	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248	268	288
09	9	29	49	69	89	109	129	149	169	189	209	229	249	269	289
10	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250	270	290
11	11	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251	271	291
12	12	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252	272	292
13	13	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253	273	293
14	14	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254	274	294
15	15	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255	275	295
16	16	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256	276	296
17	17	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257	277	297
18	18	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258	278	298
19	19	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259	279	299
20	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300

Номер вари- анта	Номера задач, относящихся к данному варианту														
	21	1	22	43	64	85	106	127	148	169	190	211	232	253	274
22	2	23	44	65	86	107	128	149	170	191	212	233	254	275	296
23	3	24	45	66	87	108	129	150	171	192	213	234	255	276	297
24	4	25	46	67	88	109	130	151	172	193	214	235	256	277	298
25	5	26	47	68	89	110	131	152	173	194	215	236	257	278	299
26	6	27	48	69	90	111	132	153	174	195	216	237	258	279	300
27	7	28	49	70	91	112	133	154	175	196	217	238	259	280	281
28	8	29	50	71	92	113	134	155	176	197	218	239	260	261	282
29	9	30	51	72	93	114	135	156	177	198	219	240	241	262	283
30	10	31	52	73	94	115	136	157	178	199	220	221	242	263	284
31	11	32	53	74	95	116	137	158	179	200	201	222	243	264	285
32	12	33	54	75	96	117	138	159	180	181	202	223	244	265	286
33	13	34	55	76	97	118	139	160	161	182	203	224	245	266	287
34	14	35	56	77	98	119	140	141	162	183	204	225	246	267	288
35	15	36	57	78	99	120	121	142	163	184	205	226	247	268	289
36	16	37	58	79	100	101	122	143	164	185	206	227	248	269	290
37	17	38	59	80	81	102	123	144	165	186	207	228	249	270	291
38	18	39	60	61	82	103	124	145	166	187	208	229	250	271	292
39	19	40	41	62	83	104	125	146	167	188	209	230	251	272	293
40	20	21	42	63	84	105	126	147	168	189	210	231	252	273	294
41	1	23	45	67	89	111	133	155	177	199	202	224	246	268	290

Номер вари- анта	Номера задач, относящихся к данному варианту														
42	2	24	46	68	90	112	134	156	178	200	203	225	247	269	291
43	3	25	47	69	91	113	135	157	179	181	204	226	248	270	292
44	4	26	48	70	92	114	136	158	180	182	205	227	249	271	293
45	5	27	49	71	93	115	137	159	161	183	206	228	250	272	294
46	6	28	50	72	94	116	138	160	162	184	207	229	251	273	295
47	7	29	51	73	95	117	139	141	163	185	208	230	252	274	296
48	8	30	52	74	96	118	140	142	164	186	209	231	253	275	297
49	9	31	53	75	97	119	121	143	165	187	210	232	254	276	298
50	10	32	54	76	98	120	122	144	166	188	211	233	255	277	299
51	11	33	55	77	99	101	123	145	167	189	212	234	256	278	300
52	12	34	56	78	100	102	124	146	168	190	213	235	257	279	281
53	13	35	57	79	81	103	125	147	169	191	214	236	258	280	282
54	14	36	58	80	82	104	126	148	170	192	215	237	259	261	283
55	15	37	59	61	83	105	127	149	171	193	216	238	260	262	284
56	16	38	60	62	84	106	128	150	172	194	217	239	241	263	285
57	17	39	41	63	85	107	129	151	173	195	218	240	242	264	286
58	18	40	42	64	86	108	130	152	174	196	219	221	243	265	287
59	19	21	43	65	87	109	131	153	175	197	220	222	244	266	288
60	20	22	44	66	88	110	132	154	176	198	201	223	245	267	289
61	1	24	47	70	93	116	139	142	165	188	212	235	258	261	284
62	2	25	48	71	94	117	140	143	166	189	213	236	259	262	285

Номер вари- анта	Номера задач, относящихся к данному варианту														
	63	3	26	49	72	95	118	121	144	167	190	214	237	260	263
64	4	27	50	73	96	119	122	145	168	191	215	238	241	264	287
65	5	28	51	74	97	120	123	146	169	192	216	239	242	265	288
66	6	29	52	75	98	101	124	147	170	193	217	240	243	266	289
67	7	30	53	76	99	102	125	148	171	194	218	221	244	267	290
68	8	31	54	77	100	103	126	149	172	195	219	222	245	268	291
69	9	32	55	78	81	104	127	150	173	196	220	223	246	269	292
70	10	33	56	79	82	105	128	151	174	197	201	224	247	270	293
71	11	34	57	80	83	106	129	152	175	198	202	225	248	271	294
72	12	35	58	61	84	107	130	153	176	199	203	226	249	272	295
73	13	36	59	62	85	108	131	154	177	200	204	227	250	273	296
74	14	37	60	63	86	109	132	155	178	181	205	228	251	274	297
75	15	38	41	64	87	110	133	156	179	182	206	229	252	275	298
76	16	39	42	65	88	111	134	157	180	183	207	230	253	276	299
77	17	40	43	66	89	112	135	158	161	184	208	231	254	277	300
78	18	21	44	67	90	113	136	159	162	185	209	232	255	278	281
79	19	22	45	68	91	114	137	160	163	186	210	233	256	279	282
80	20	23	46	69	92	115	138	141	164	187	211	234	257	280	283
81	1	25	49	73	97	102	126	150	174	198	203	227	251	275	299
82	2	26	50	74	98	103	127	151	175	199	204	228	252	276	300
83	3	27	51	75	99	104	128	152	176	200	205	229	253	277	281

Номер вари- анта	Номера задач, относящихся к данному варианту														
84	4	28	52	76	100	105	129	153	177	181	206	230	254	278	282
85	5	29	53	77	81	106	130	154	178	182	207	231	255	279	283
86	6	30	54	78	82	107	131	155	179	183	208	232	256	280	284
87	7	31	55	79	83	108	132	156	180	184	209	233	257	261	285
88	8	32	56	80	84	109	133	157	161	185	210	234	258	262	286
89	9	33	57	61	85	110	134	158	162	186	211	235	259	263	287
90	10	34	58	62	86	111	135	159	163	187	212	236	260	264	288
91	11	35	59	63	87	112	136	160	164	188	213	237	241	265	289
92	12	36	60	64	88	113	137	141	165	189	214	238	242	266	290
93	13	37	41	65	89	114	138	142	166	190	215	239	243	267	291
94	14	38	42	66	90	115	139	143	167	191	216	240	244	268	292
95	15	39	43	67	91	116	140	144	168	192	217	221	245	269	293
96	16	40	44	68	92	117	121	145	169	193	218	222	246	270	294
97	17	21	45	69	93	118	122	146	170	194	219	223	247	271	295
98	18	22	46	70	94	119	123	147	171	195	220	224	248	272	296
99	19	23	47	71	95	120	124	148	172	196	201	225	249	273	297
00	20	24	48	72	96	101	125	149	173	197	202	226	250	274	298

17.17. Примеры решения задач

Пример 1

Используя закон эквивалентов, вычислите, какой объем кислорода O_2 (н.у.) потребуется для реакции с 16 г меди Cu. Какая масса оксида меди(II) CuO при этом образуется?

Решение

По закону эквивалентов $n_3(\text{Cu}) = n_3(\text{O}_2)$.

Подставляя выражения для количеств вещества эквивалентов, получаем формулу, аналогичную (1.10):

$$m(\text{Cu}) / M_3(\text{Cu}) = V(\text{O}_2) / V_3(\text{O}_2),$$

откуда $V(\text{O}_2) = m(\text{Cu}) \cdot V_3(\text{O}_2) / M_3(\text{Cu})$.

$$V_3(\text{O}_2) = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

По условию, при взаимодействии с кислородом каждый атом меди, окисляясь, отдает два электрона: $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{+2}$,

поэтому $M_3(\text{Cu}) = M(\text{Cu}) / 2$; $M_3(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль} / 2 = 32 \text{ г/моль}$.

$$V(\text{O}_2) = 16 \text{ г} \cdot 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль} / 32 \text{ г/моль} = \mathbf{2,8 \text{ дм}^3}.$$

Аналогично по закону эквивалентов

$$n_3(\text{Cu}) = n_3(\text{CuO}).$$

Подставляя выражения для количеств вещества эквивалентов, получаем:

$$m(\text{Cu}) / M_3(\text{Cu}) = m(\text{CuO}) / M_3(\text{CuO}),$$

откуда

$$m(\text{CuO}) = m(\text{Cu}) \cdot M_3(\text{CuO}) / M_3(\text{Cu}).$$

Поскольку $M_3(\text{CuO}) = M_3(\text{Cu}) + M_3(\text{O})$, то

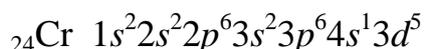
$$M_3(\text{CuO}) = 32 \text{ г/моль} + 8 \text{ г/моль} = 40 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, $m(\text{CuO}) = 16 \text{ г} \cdot 40 \text{ г/моль} / 32 \text{ г/моль} = \mathbf{20 \text{ г}}$.

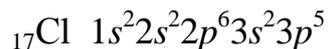
Пример 2

Составьте электронные формулы химических элементов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева под номерами 24 и 17. К каким периодам, группам, подгруппам, семействам относятся указанные элементы? Определите, металлом или неметаллом является каждый из них. Для каждого из этих элементов укажите их максимальную и минимальную степени окисления. Приведите примеры соединений в указанных степенях окисления.

Решение



Четвертый период, VI группа, побочная подгруппа (VIB группа), семейство d -элементов. Металл. Максимальная степень окисления – +6 (CrO_3), минимальная – 0 (Cr).

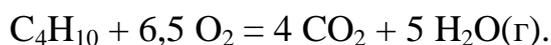


Третий период, VII группа, главная подгруппа (VIIA группа), семейство *p*-элементов. Неметалл. Максимальная степень окисления – +7 (Cl_2O_7), минимальная – (–1) (HCl).

Пример 3

Составьте уравнение реакции *n*-бутана C_4H_{10} с кислородом O_2 , в результате которой образуются углекислый газ CO_2 и пары H_2O (газообразная вода). Используя справочные значения стандартных теплот (энтальпий) образования ΔH_f° соответствующих химических веществ, вычислите тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К.

Решение



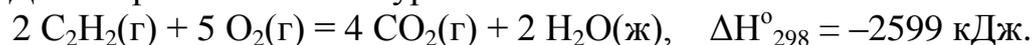
Согласно следствию закона Гесса

$$\Delta H^\circ_{298} = (4 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) + 6,5 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2));$$

$$\Delta H^\circ_{298} = (4 \cdot (-393,51) + 5 \cdot (-241,83)) - ((-126,15) + 6,5 \cdot 0) = -2 \mathbf{657,04} \text{ кДж}.$$

Пример 4

Дано термохимическое уравнение:



Используя справочные значения абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG°_{298} этой реакции. Возможно ли протекание указанной реакции при стандартных условиях? Почему?

Решение

Согласно следствию из закона Гесса

$$\Delta S^\circ_{298} = (4S^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 2S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))) - (2S^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) + 5S^\circ_{298}(\text{O}_2));$$

$$\Delta S^\circ_{298} = (4 \cdot 213,65 + 2 \cdot 69,94) - (2 \cdot 200,82 + 5 \cdot 205,03) = -432,31 \text{ Дж/К}.$$

Вычислим изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298};$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -2599 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot (-0,43231 \text{ кДж/К}) = -\mathbf{2470} \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta G^\circ_{298} < 0$, то самопроизвольное протекание данной реакции при температуре 298 К **возможно**.

Пример 5

Для химической реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ $\Delta H^\circ_{298} = +57,0 \text{ кДж}$, а $\Delta S^\circ_{298} = 177 \text{ Дж/К}$. Полагая, что изменения энтальпии и энтропии не зависят от температуры, определите, при какой температуре данная система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Решение

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции рассчитывается по формуле $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}$.

В состоянии термодинамического равновесия $\Delta G^{\circ}_{298} = 0$, откуда $\Delta H^{\circ}_{298} - T_{\text{равн}} \cdot \Delta S^{\circ}_{298} = 0$, и $T_{\text{равн}} = \Delta H^{\circ}_{298} / \Delta S^{\circ}_{298}$.
 $T_{\text{равн}} = 57 \cdot 10^3 \text{ Дж} / 177 \text{ Дж/К} = \mathbf{322 \text{ К}}$.

Пример 6

Напишите выражение для константы равновесия в системе



Как изменится скорость прямой реакции – образования оксида углерода(II) CO, если концентрацию оксида углерода(IV) CO₂ увеличить в 5 раз?

Решение

Выражение для константы равновесия имеет вид $K_c = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2]$ (углерод не включают, так как это твердое вещество).

Согласно закону действия масс, скорость прямой реакции $W = k \cdot [\text{CO}_2]$, поэтому при увеличении концентрации углекислого газа в 5 раз скорость прямой реакции **увеличится также в 5 раз**.

Пример 7

Вычислите, как и во сколько раз изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если повысить температуру от 520 до 560 К. Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

Решение

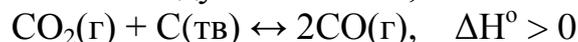
Согласно правилу Вант-Гоффа (см. формулу (6.12)):

$$W_2 / W_1 = \gamma^{(\Delta T / 10)}.$$

При повышении температуры на каждые 10 К скорость реакции возрастает в γ раз. Таким образом, $W_2 / W_1 = 2^{((560 - 520) / 10)} = 2^4 = 16$ раз, т. е. скорость реакции **увеличится в 16 раз**.

Пример 8

Какие факторы и как следует изменить, чтобы в системе



равновесие сместилось вправо, т. е. в сторону образования CO?

Решение

Согласно принципу Ле Шателье, для смещения равновесия данной реакции вправо необходимо увеличить концентрацию оксида углерода(IV) CO₂; уменьшить концентрацию оксида углерода(II) CO; увеличить температуру; понизить давление; увеличить объем системы.

Пример 9

Какой объем 4%-го (по массе) раствора серной кислоты H₂SO₄ (плотностью 1,025 г/см³) потребуется для приготовления 250 см³ раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм³?

Решение

В соответствии с данными табл. 1.2 $f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$. Поэтому $M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \equiv M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4)$, откуда

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \equiv M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль.}$$

$$n_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \equiv n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,25 \text{ дм}^3 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль} \cdot 49 \text{ г/моль} = 2,45 \text{ г.}$$

$$m(4\% \text{-го р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,45 \text{ г} / 0,04 = 61,25 \text{ г.}$$

$$V(4\% \text{-го р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = 61,25 \text{ г} / 1,025 \text{ г/см}^3 = 59,8 \text{ см}^3.$$

Пример 10

При растворении 4,8 г некоторого неэлектролита в 200 г воды H_2O температура кристаллизации понижается на $0,744^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества, если криоскопическая постоянная воды равна $1,86$ (градус \cdot кг)/моль.

Решение

Воспользуемся формулой (8.5):

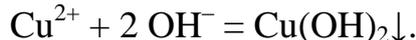
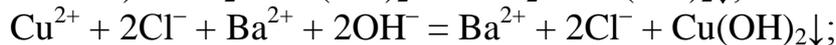
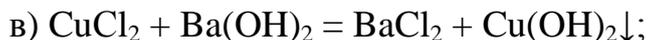
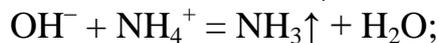
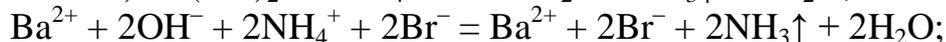
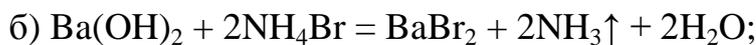
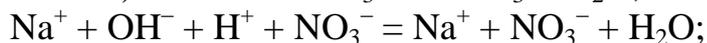
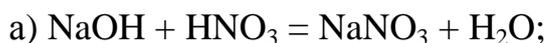
$$M(v - v_0) = K \cdot \frac{m(v - v_0) \cdot 1000}{\Delta T_{кр} \cdot m(p - \text{тель})}.$$

$$M(v - v_0) = 1,86 \text{ (градус} \cdot \text{кг)/моль} \times \\ \times 4,8 \text{ г} \cdot 1000 \text{ г/кг} / (0,744 \text{ градус} \cdot 200 \text{ г}) = 60 \text{ г/моль.}$$

Пример 11

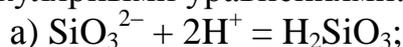
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворе веществ: а) NaOH и HNO_3 ; б) Ba(OH)_2 и NH_4Br ; в) CuCl_2 и Ba(OH)_2 .

Решение:

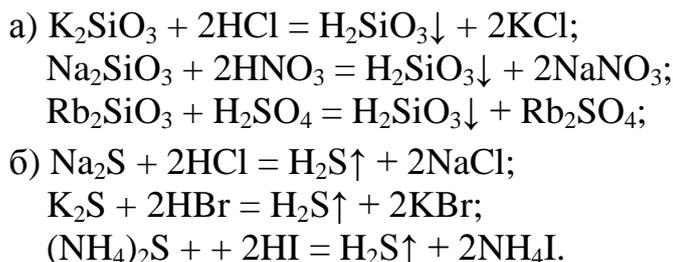


Пример 12

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



Решение:



Пример 13

Вычислите величину рН водного раствора, в 3 дм³ которого содержится 38,4 мг иодоводорода HI.

Решение

По формуле (5.3) вычислим молярную концентрацию иодоводорода HI в растворе:

$$C_M(HI) = m(HI) / (M(HI) \cdot V(p-pa));$$
$$C_M(HI) = 0,0384 \text{ г} / (128 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ дм}^3) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3.$$

Иодоводород HI – сильная одноосновная кислота, которая в водном растворе практически полностью диссоциирует по уравнению $HI \leftrightarrow H^+ + I^-$ ($\alpha \approx 100\%$). Поэтому $[H^+] = C_M(HI) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3$.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,0001 = 4,0.$$

Пример 14

Вычислите величину рН водного раствора, в 600 см³ которого содержится 51,3 мг гидроксида бария Ba(OH)₂.

Решение

По формуле (5.3) вычислим молярную концентрацию гидроксида бария Ba(OH)₂ в растворе:

$$C_M(Ba(OH)_2) = m(Ba(OH)_2) / (M(Ba(OH)_2) \cdot V(p-pa));$$
$$C_M(Ba(OH)_2) = 0,0513 \text{ г} / (171 \text{ г/моль} \cdot 0,6 \text{ дм}^3) = 0,0005 \text{ моль/дм}^3.$$

Гидроксид бария Ba(OH)₂ – сильное двухкислотное основание, которое в водном растворе практически полностью диссоциирует по уравнению $Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$ ($\alpha \approx 100\%$). Поэтому $[OH^-] = 2C_M(Ba(OH)_2) = 2 \cdot 0,0005 \text{ моль/дм}^3 = 0,001 \text{ моль/дм}^3$.

$$[H^+] = K_w / [OH^-]; \quad [H^+] = 10^{-14} / 0,001 = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

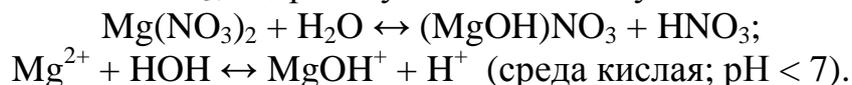
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-11} = 11,0.$$

Пример 15

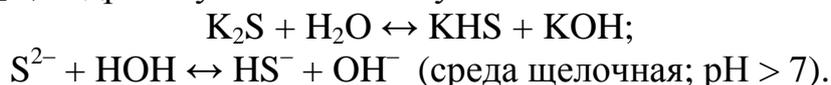
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) Mg(NO₃)₂; б) K₂S; в) Al₂(SO₄)₃. Какое значение рН (больше 7, меньше 7, равно 7) имеют водные растворы этих веществ? Почему?

Решение:

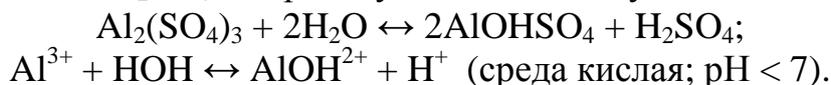
а) $Mg(NO_3)_2$ – соль, образованная слабым основанием $Mg(OH)_2$ и сильной кислотой HNO_3 ; гидролизуется по катиону:



б) K_2S – соль, образованная сильным основанием KOH и слабой кислотой H_2S ; гидролизуется по аниону:



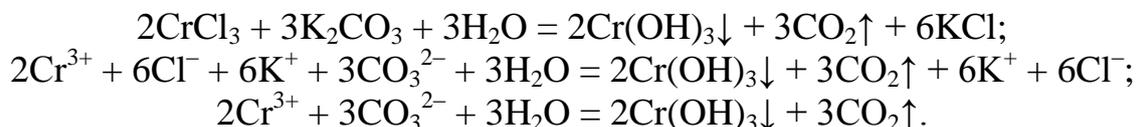
в) $Al_2(SO_4)_3$ – соль, образованная слабым основанием $Al(OH)_3$ и сильной кислотой H_2SO_4 ; гидролизуется по катиону:



Пример 16

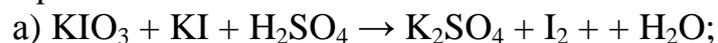
Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов хлорида хрома (III) $CrCl_3$ и карбоната калия K_2CO_3 . Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо и до конца с образованием соответствующих основания и кислоты, при этом угольная кислота разлагается на воду H_2O и углекислый газ CO_2 .

Решение



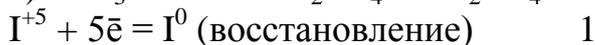
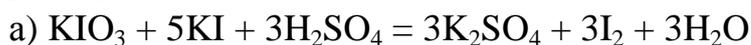
Пример 17

Реакции выражаются схемами:



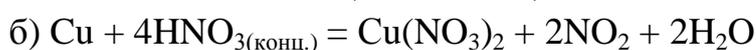
Составьте уравнения электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

Решение:



KIO_3 – окислитель (восстанавливается);

KI – восстановитель (окисляется).





HNO_3 – окислитель (восстанавливается);
 Cu – восстановитель (окисляется).

Пример 18

Гальванический элемент состоит из двух электродов: оловянного с концентрацией ионов олова $[\text{Sn}^{2+}] = 0,0001$ моль/дм³ и стандартного магниевый. Вычислите потенциалы электродов, определите катод и анод, рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Составьте уравнения электродных процессов, запишите краткую схему гальванического элемента.

Решение

Потенциал стандартного электрода – это стандартный электродный потенциал: $\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = \varphi^o(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36$ В.

Потенциал оловянного электрода находим по уравнению Нернста (см. формулу (12.1)):

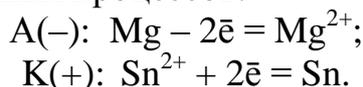
$$\begin{aligned} \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) &= \varphi^o(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + (0,059 / 2) \cdot \lg [\text{Sn}^{2+}]; \\ \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) &= -0,14 + (0,059 / 2) \cdot \lg 0,0001 = -0,258 \text{ В.} \end{aligned}$$

Поскольку $\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < \varphi(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$, то магниевый электрод будет служить анодом, а оловянный – катодом.

ЭДС гальванического элемента:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}); \\ E &= (-0,258) - (-2,36) = \mathbf{2,102 \text{ В.}} \end{aligned}$$

Уравнения электродных процессов:



Краткая схема гальванического элемента:

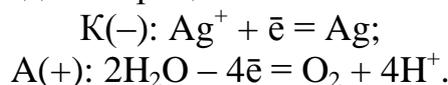


Пример 19

Электролиз водного раствора нитрата серебра AgNO_3 проводили при силе тока 10 А в течение 2 ч. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите массу вещества, образовавшегося на катоде, и объем газа (н.у.), выделившегося на аноде.

Решение

Уравнения электродных процессов:



Суммарное уравнение реакции: $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HNO}_3$.

Для решения задачи воспользуемся первым законом Фарадея:

$$m(\text{Ag}) = M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t / (n \cdot F);$$

$$m(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль} \cdot 10 \text{ А} \cdot (2 \cdot 3600) \text{ с} / (1 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}) = \mathbf{80,6 \text{ г}}$$

$$V(\text{O}_2) = V_m(\text{O}_2) \cdot I \cdot t / (n \cdot F);$$

$$V(\text{O}_2) = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot 10 \text{ А} \cdot (2 \cdot 3600) \text{ с} / (4 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}) = \mathbf{4,2 \text{ дм}^3}$$

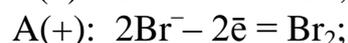
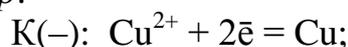
Пример 20

При пропускании тока через последовательно соединенные электролизеры, заполненные водными растворами бромида меди(II) CuBr_2 и иодида калия KI соответственно, на катоде первого электролизера образовалось 11,2 г вещества. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в каждом из электролизеров. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на катоде второго электролизера.

Решение

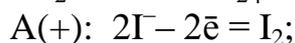
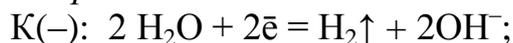
Уравнения электродных процессов:

первый электролизер:



суммарное уравнение реакции: $\text{CuBr}_2 = \text{Cu}\downarrow + \text{Br}_2\uparrow;$

второй электролизер:



суммарное уравнение реакции: $2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}.$

Согласно второму закону Фарадея: $m(\text{Cu}) / M_3(\text{Cu}) = V(\text{H}_2) / V_3(\text{H}_2),$
откуда $V(\text{H}_2) = m(\text{Cu}) \cdot V_3(\text{H}_2) / M_3(\text{Cu}).$

$$V_3(\text{H}_2) = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

$$M_3(\text{Cu}) = \frac{1}{2} M(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 64 \text{ г/моль} = 32 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, $V(\text{H}_2) = 11,2 \text{ г} \cdot 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль} / 32 \text{ г/моль} = \mathbf{3,92 \text{ дм}^3}.$

Пример 21

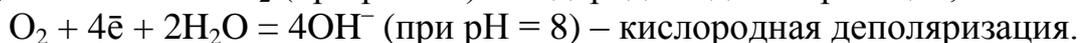
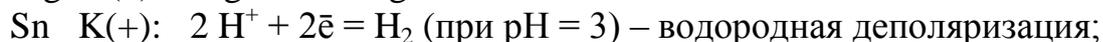
Определите, какой металл в коррозионной гальванопаре $\text{Mg} - \text{Sn}$ будет служить анодом, а какой – катодом. Напишите уравнения протекающих электродных процессов, а также суммарные уравнения коррозии:
а) при $\text{pH} = 3;$ б) при $\text{pH} = 8.$

Решение

Выпишем значения стандартных электродных потенциалов указанных металлов: $\varphi^o(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ В};$ $\varphi^o(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}.$

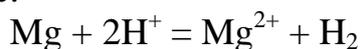
Поскольку $\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}),$ то магниевый электрод будет служить анодом, а оловянный – катодом.

Уравнения протекающих электродных процессов:



Суммарные уравнения:

а) коррозии в кислой среде:



(например, $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$);

б) атмосферной коррозии:



Пример 22

В $1,5 \text{ дм}^3$ воды H_2O содержится $36,48 \text{ мг}$ ионов магния Mg^{2+} и $90,18 \text{ мг}$ ионов кальция Ca^{2+} . Чему равна ее общая жесткость? Какую массу карбоната натрия Na_2CO_3 необходимо прибавить к 50 м^3 такой воды для устранения ее общей жесткости?

Решение

Жесткость воды – это совокупность свойств, обусловленная наличием в ней катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} . Сумму концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} называют общей жесткостью $H_{\text{общ}}$ (измеряется в ммоль экв/дм³). Один ммоль жесткости отвечает содержанию $20,04 \text{ мг}$ Ca^{2+} или $12,16 \text{ мг}$ Mg^{2+} .

$$H_{\text{общ}} = ((36,48 \text{ мг} / 12,16 \text{ мг/ммоль}) + (90,18 \text{ мг} / 20,04 \text{ мг/ммоль})) / 1,5 \text{ дм}^3 = 5 \text{ ммоль экв/дм}^3.$$

В 50 м^3 (т. е. в $50\,000 \text{ дм}^3$) воды содержится $50\,000 \text{ дм}^3 \cdot 5 \text{ ммоль экв/дм}^3 = 250\,000 \text{ ммоль эквивалентов}$, или $250 \text{ моль эквивалентов ионов } \text{Ca}^{2+} \text{ и } \text{Mg}^{2+}$.

По закону эквивалентов с ними прореагирует $250 \text{ моль эквивалентов карбоната натрия } \text{Na}_2\text{CO}_3$.

В соответствии с табл. 1.2 $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль}$.

Масса карбоната натрия:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 250 \text{ моль} \cdot 53 \text{ г/моль} = 13\,250 \text{ г} = \mathbf{13,25 \text{ кг}}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Константы диссоциации слабых электролитов в водной среде при 298 К

Название	Формула	K_d
Азотистая кислота	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Алюминиевая кислота	HAlO_2	$6 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Тетраборная кислота	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}; K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$
Бромноватистая кислота	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-10}$
Иодноватистая кислота	HIO	$2 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}; K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая кислота	H_3AsO_4	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-3}; K_2 = 1,1 \cdot 10^{-7};$ $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая кислота	H_3AsO_3	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-10}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Селенистая кислота	H_2SeO_3	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}; K_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$
Селеноводород	H_2Se	$K_1 = 1 \cdot 10^{-4}; K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводород	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}; K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$
Теллуристая кислота	H_2TeO_3	$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}; K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$
Теллуриводород	H_2Te	$K_1 = 1 \cdot 10^{-3}; K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота	HClO	$5 \cdot 10^{-8}$
Хлористая кислота	HClO_2	$5 \cdot 10^{-3}$
Фосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8};$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Фосфористая кислота	H_3PO_3	$K_1 = 5 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$
Фтороводород	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидрат аммиака	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид железа(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид железа(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}; K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид кадмия(II)	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид никеля(II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид меди(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}; K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид свинца(II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}; K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$

Таблица П2

Произведения растворимости малорастворимых электролитов при 298 К

Соединение	ПР	Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	AgBrO ₃	$5,8 \cdot 10^{-5}$	Ag ₂ CO ₃	$8,7 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$	AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$	Ag ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-50}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	BaCO ₃	$4,9 \cdot 10^{-9}$	BaCrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BaWO ₄	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Be(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-22}$	Bi(OH) ₃	$3,0 \cdot 10^{-36}$	Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$	CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Ca(IO ₃) ₂	$1,9 \cdot 10^{-6}$
CaSO ₄	$3,7 \cdot 10^{-5}$	CaWO ₄	$1,6 \cdot 10^{-9}$	Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$	Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$
Cr(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-30}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	CuCl	$2,2 \cdot 10^{-7}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	FeO(OH)*	$2,2 \cdot 10^{-42}$	FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
Hg ₂ Br ₂ **	$7,9 \cdot 10^{-23}$	Hg ₂ Cl ₂ **	$1,5 \cdot 10^{-18}$	Hg ₂ I ₂ **	$5,4 \cdot 10^{-29}$
HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$	KIO ₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$	Li ₂ CO ₃	$1,9 \cdot 10^{-3}$
LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	MgF ₂	$6,4 \cdot 10^{-9}$
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$	PbBr ₂	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Pb(BrO ₃) ₂	$1,6 \cdot 10^{-4}$	PbC ₂ O ₄	$7,3 \cdot 10^{-11}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Pb(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-16}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-8}$
RaSO ₄	$4,3 \cdot 10^{-11}$	SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$	SrCrO ₄	$2,7 \cdot 10^{-5}$
SrSO ₄	$2,1 \cdot 10^{-7}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$	TlCl	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Tl ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Tl ₂ S	$3,0 \cdot 10^{-9}$	Tl ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Zn(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$		

Примечание. Значения ПР, относящиеся к фазовым равновесиям:

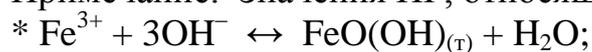


Таблица ПЗ

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ион	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻		P	P	P	⊠	P	M	M	H	H	⊠	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	P	⊠	⊠	H	H	H	H	H	H	⊠
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	P	M	⊠	⊠	H	M	⊠	⊠
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	⊠	M	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	⊠	H	H	H	⊠	⊠
SiO ₃ ²⁻	H	⊠	P	P	H	H	H	H	H	⊠	⊠	H	H	⊠	⊠
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примечание: P – растворимое (>1 г в 100 г воды H₂O); M – малорастворимое (0,001–1 г в 100 г воды H₂O); H – нерастворимое (< 0,001 г в 100 г воды H₂O); ⊠ – разлагается водой или не существует.

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в воде при 298 К

Комплексный ион	Константа нестойкости	Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$

Таблица П5

Стандартные электродные потенциалы металлов

Металл	Электродная полуреакция	φ° , В	Металл	Электродная полуреакция	φ° , В
Li	$\text{Li}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,04	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
Rb	$\text{Rb}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,99	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
Cs	$\text{Cs}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cs}$	-2,93	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
K	$\text{K}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{K}$	-2,92	Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sr}$	-2,89	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
Na	$\text{Na}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71	H	$2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{La}$	-2,52	Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ge}$	+0,01
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,36	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Be}$	-1,85	Ag	$\text{Ag}^{+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66	Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,83
Ti	$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,63	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,85
Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4\bar{e} \leftrightarrow \text{Zr}$	-1,53	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,20
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18	Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+1,68
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76	Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Pu}$	+2,03

Таблица П6

Стандартные теплоты (энтальпии) образования $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}_{298}$ некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}_{298}$, 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	SO_2	г	-296,90
H_2S	г	-20,15	NH_4Cl	к	-315,39
NH_3	г	-46,19	CO_2	г	-393,51
CH_4	г	-74,85	Fe_2O_3	к	-822,10
C_2H_6	г	-84,67	TiO_2	к	-943,90
HCl	г	-92,31	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	к	-986,50
CO	г	-110,52	Al_2O_3	к	-1669,80

Таблица П7

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	94,50	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	146,40	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

Примечание. Сокращение «ромб.» – указание на конкретную аллотропную модификацию серы (ромбическая); алмаз и графит – соответствующие аллотропные модификации углерода.

Таблица П8

Полуреакции и потенциалы восстановления окислителей

Среда	Полуреакция восстановления	$\varphi^0_{ок}$, В
Кисл.	$2\text{BrO}_3^- (\text{конц.}) + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Br}_{2(\text{p})} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Щел.	$\text{BrO}_3^- (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
–	$\text{Br}_{2(\text{p})} + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,09
Кисл.	$2\text{ClO}_3^- (\text{конц.}) + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
Щел.	$\text{ClO}_3^- (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,62
Кисл.	$2\text{HClO}_{(\text{p})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Щел.	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,92
–	$\text{Cl}_{2(\text{p})} + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,40
Кисл.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Среда	Полуреакция восстановления	$\varphi^{\circ}_{\text{окс}}, \text{В}$
Кисл.	$\text{F}_{2(\text{г})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}_{(\text{р})}$	+3,09
Щел.	$\text{F}_{2(\text{г})} + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87
Щел.	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,83
Кисл.	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
–	$\text{I}_{2(\text{т})} + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,54
Щел.	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,62
Кисл.	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,53
Кисл.	$\text{MnO}_{2(\text{т})} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,24
Кисл.	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+_{(\text{конц.})} + \bar{e} = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,77
Кисл.	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+_{(\text{разб.})} + 3\bar{e} = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
Кисл.	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+_{(\text{разб.})} + 8\bar{e} = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,12
Кисл.	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+_{(\text{разб.})} + 10\bar{e} = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
Кисл.	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+_{(\text{оч. разб.})} + 8\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,88
Кисл.	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,20
Кисл.	$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Кисл.	$\text{NiO}(\text{OH})_{(\text{т})} + 3\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,25
Кисл.	$\text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Щел.	$\text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,40
Кисл.	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,76
Щел.	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	+0,94
–	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{конц.})} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+1,96
Кисл.	$\text{PbO}_{2(\text{т})} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} = 3\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2,16
Кисл.	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+_{(\text{конц.})} + 2\bar{e} = \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,16
Кисл.	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+_{(\text{конц.})} + 6\bar{e} = \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,35
Кисл.	$\text{SO}_{2(\text{р, г})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,45
Кисл.	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_{3(\text{р})} + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
Кисл.	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.007, 1.009]																	18 He helium 4.003
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012											13 B boron [10.80, 10.83]	14 C carbon [12.00, 12.02]	15 N nitrogen [14.00, 14.01]	16 O oxygen [15.99, 16.00]	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08, 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05, 32.06]	17 Cl chlorine [35.44, 35.46]	18 Ar argon 36.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.97	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3, 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Uut ununtrium	114 Ff flerovium	115 Uup ununpentium	116 Lv livermorium	117 Uus ununseptium	118 Uuo ununoctium

Key:
atomic number
Symbol
name
standard atomic weight



57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник для академического бакалавриата вузов по естественно-науч. направлениям и специальностям: в 2 т. / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. М.: Юрайт, 2016. 364 с. (т. 1), 380 с. (т. 2).
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебно-практическое пособие / Н.Л. Глинка, В.А. Попков, А.В. Бабков; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. М.: Юрайт, 2016. 236 с.
3. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. М.: Химия, 1993. 592 с.
4. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник для вузов по техн. направлениям и специальностям / Н.В. Коровин. М.: Высшая школа, 2009. 557 с.
5. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. М.: Химия, 1997. 480 с.
6. Луцик, В.И. Сборник контрольных заданий по основным разделам курса химии / В.И. Луцик, А.Е. Соболев. 2-е изд., перераб. и доп. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2010. 116 с.
7. Мартынова, Т.В. Химия: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т.В. Мартынова, И.В. Артамонова, Е.Б. Годунов. М.: Юрайт, 2015. 393 с.
8. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник: в 2 т. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Академкнига, 2007.
9. Фролов, В.В. Химия: учебное пособие для машиностроит. специальностей вузов / В.В. Фролов. М.: Высшая школа, 1986. 543 с.
10. Бережной, А.И. Химия: программа, метод. указания, решения типовых задач и контрольные задания для инж.-техн. специальностей вузов / А.И. Бережной, В.И. Елфимов, Л.Д. Томина. М.: Высшая школа, 2004. 199 с.
11. Шиманович, И.Л. Химия: метод. указания, программа, решение типовых задач, программированные вопросы для самопроверки и контрольные задания для студентов заочн. инж.-техн. (нехим.) специальностей вузов / И.Л. Шиманович. М.: Высшая школа, 2009. 128 с.
12. Шиманович, И.Л. Общая химия в формулах, определениях, схемах / И.Л. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавый, П.М. Малашко. Минск: Полымя, 1996. 510 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ	4
1.1. Основные количественные законы	5
1.1.1. Закон сохранения массы вещества.....	5
1.1.2. Закон постоянства состава.....	5
1.1.3. Закон эквивалентов.....	6
1.1.4. Закон кратных отношений.....	6
1.1.5. Закон Авогадро и другие законы состояния газов.....	7
1.1.6. Развитие атомно-молекулярного учения.....	8
1.1.7. Основные положения атомно-молекулярного учения.....	9
1.2. Расчеты факторов эквивалентности и эквивалентных масс	10
2. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ АТОМАХ	13
2.1. Модели атома водорода, предложенные Э. Резерфордом и Н. Бором	13
2.2. Корпускулярно-волновая двойственность электрона	15
2.3. Современная теория строения атома	15
2.3.1. Волновое уравнение Э. Шрёдингера.....	15
2.3.2. Квантовые числа.....	16
2.3.3. Принципы поведения электронов в атоме.....	18
3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	20
3.1. Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей	20
3.2. Периодический закон Д.И. Менделеева	20
3.3. Структура периодической системы химических элементов	21
3.4. Периодичность изменения свойств элементов	22
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	24
4.1. Ионная связь	25
4.2. Ковалентная связь	26
4.2.1. Типы ковалентной связи.....	28
4.2.2. Свойства ковалентной связи.....	29
4.2.3. Теория гибридизации атомных орбиталей.....	30

4.2.4. Метод молекулярных орбиталей.....	32
4.3. Металлическая связь.....	34
4.4. Межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие.....	36
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....	39
5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ.....	41
5.1. Основные понятия.....	41
5.2. Способы выражения состава.....	41
5.3. Способы приготовления растворов заданной концентрации.....	42
5.3.1. Приготовление растворов с заданной массовой долей.....	43
5.3.2. Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией (или молярной концентрацией эквивалента).....	43
6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	44
6.1. Термодинамические закономерности химических процессов.....	45
6.2. Кинетические закономерности химических реакций.....	47
6.2.1. Скорость и механизм химической реакции. Факторы, влияющие на скорость процесса реакции.....	47
6.2.2. Каталитические процессы.....	48
6.2.3. Равновесие обратимых химических процессов.....	48
7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	50
7.1. Классификация дисперсных систем.....	50
7.2. Образование и свойства дисперсных систем.....	51
7.2.1. Удельная поверхность дисперсных систем.....	52
7.2.2. Факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем.....	53
7.3. Высокодисперсные системы – золи (коллоидные растворы).....	55
7.4. Связнодисперсные системы – гели.....	56
8. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ.....	57
8.1. Понятие об истинных растворах.....	57
8.2. Закономерности процесса растворения.....	57
8.3. Давление пара растворителя. Закон Рауля.....	58
8.4. Осмос. Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа.....	61

9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ.....	62
10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	65
11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	68
11.1. Окислительно-восстановительные системы.....	68
11.2. Методы подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.....	69
11.3. Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций.....	70
11.4. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.....	70
12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	72
12.1. Электродные потенциалы и гальванические элементы.....	72
12.2. Химические источники тока.....	77
12.3. Электрохимическая коррозия металлов.....	79
12.4. Электролиз водных растворов электролитов.....	81
13. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>s</i>- И <i>p</i>-ЭЛЕМЕНТОВ.....	84
13.1. Химия <i>s</i> -элементов.....	85
13.1.1. Водород.....	85
13.1.2. Элементы IA и IIA групп.....	85
13.2. Химия <i>p</i> -элементов.....	87
13.2.1. Элементы IIIA группы.....	87
13.2.2. Элементы IVA группы.....	88
13.2.3. Элементы VA группы.....	90
13.2.4. Элементы VIA группы.....	92
13.2.5. Элементы VIIA группы.....	95
13.2.6. Элементы VIIIA группы.....	96
14. <i>d</i>-ЭЛЕМЕНТЫ.....	97
14.1. Общая характеристика семейства.....	97
14.2. Химические свойства соединений <i>d</i> -металлов.....	99
15. СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	102
15.1. Теория химического строения Бутлерова.....	102
15.2. Классификация органических соединений.....	106
15.3. Основы номенклатуры органических соединений.....	108
15.4. Классификация реакций в органической химии.....	109

15.5. Химические свойства отдельных классов органических соединений	111
15.5.1. Алканы C_nH_{2n+2}	111
15.5.2. Алкены C_nH_{2n}	111
15.5.3. Диены C_nH_{2n-2}	112
15.5.4. Алкины C_nH_{2n-2}	112
15.5.5. Ароматические углеводороды (арены) C_nH_{2n-6}	112
15.5.6. Спирты $C_nH_{2n+1}OH$	113
15.5.7. Фенолы $C_nH_{2n-7}OH$	113
15.5.8. Альдегиды $R-CH=O$ и кетоны $RR'C=O$	114
15.5.9. Карбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}-COOH$	114
15.5.10. Амины $C_nH_{2n+3}N$	114
16. ХИМИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ	115
16.1. Воздушные вяжущие материалы.....	116
16.2. Гидравлические вяжущие материалы.....	118
16.3. Коррозия бетона и борьба с ней.....	121
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	122
17. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	122
17.1. Закон эквивалентов.....	122
17.2. Строение атома. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	123
17.3. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты).....	127
17.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций... ..	130
17.5. Химическая кинетика и равновесие.....	132
17.6. Способы выражения состава раствора.....	135
17.7. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.....	136
17.8. Реакции ионного обмена.....	138
17.9. Ионное равновесие воды. Водородный показатель рН.....	140
17.10. Гидролиз солей.....	141
17.11. Окислительно-восстановительные реакции.....	143
17.12. Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	146
17.13. Электролиз водных растворов.....	149
17.14. Коррозия металлов.....	152
17.15. Жесткость воды и методы ее устранения.....	154
17.16. Варианты контрольных заданий.....	156
17.17. Примеры решения задач.....	162
ПРИЛОЖЕНИЕ	171
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	179

**Владимир Иванович Луцик
Александр Евгеньевич Соболев**

ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор Ю.А. Якушева
Корректор С.В. Борисов
Технический редактор Ю.Ф. Воробьева

Подписано в печать

Формат 60 × 84/16

Физ. печ. л.

Тираж 200 экз.

Усл. печ. л.

Заказ №

Бумага писчая

Уч.- изд. л.

С –

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22