



ПЕРСЛАНОВ. Ш.А. МУТАЛОВ. Т.С.
РЫБАЛЬЧЕНКО

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1

Первоначальные понятия химии

1.1. Основные положения

Предмет химии

Химия – это естественная наука, которая изучает состав, строение, свойства и взаимные превращения веществ, а также явления, сопровождающие эти превращения.

«Широко простирает химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются перед очами нашими успехи ее прилежания», – говорил великий русский учёный М.В. Ломоносов (1711–1765).

Химия и физика являются основными науками о строении и свойствах материи. Великий русский учёный Д.И. Менделеев (1834–1889) писал: «Недалеко то время, когда знание физики и химии будет таким же признаком и средством образования, как за сто, двести лет тому назад считалось знание классиков. Они составляют в наше время одно из средств успеха во всех отраслях знаний и их применений». Содружество наук привело к раскрытию строения атома, созданию атомной энергетики, полупроводниковой техники, к замечательным открытиям в области синтетических материалов как неорганических (искусственные алмазы, полупроводники, сверхтвёрдые материалы и др.), так и органических (каучуки, пластмассы, синтетические волокна и др.). Благодаря успехам химии стало возможным и покорение космоса и проникновение в земные недра. В современном мире уделяется все больше внимания развитию химической промышленности, внедрению в производство новых технологических процессов, выпуску химической продукции во все возрастающих масштабах, как одному из условий интенсивного развития любого государства.

Предметом изучения каждой естественной науки является та или иная форма движения материи (механическая, тепловая, электромагнитная, химическая и др.) либо переход одной формы в другую. Предметом изучения химии является химическая форма движения материи.

Материя – это философская категория, обозначающая объективную реальность, существующую независимо от человеческого сознания.

Материя существует в двух основных видах – в форме вещества и форме поля.

Вещество – форма существования материи, которая состоит из частиц, характеризующихся собственной массой покоя.

Примерами частиц, имеющих собственную массу покоя, а, следовательно, представляющие собой вещества, являются электроны, протоны и другие элементарные частицы, ядра атомов и сами атомы, молекулы и кристаллы. Самые разнообразные окружающие нас тела состоят из различных химических веществ.

Атомно-молекулярное учение

Еще ученые древней Греции выдвинули гипотезу о существовании мельчайших частиц — атомов. Накопление фактического материала позволило создать атомно-молекулярное учение. Наибольший вклад в создание атомно-молекулярного учения внесли М.В. Ломоносов и английский ученый Джон Дальтон (1766 – 1844).

Сущность атомно-молекулярного учения М.В. Ломоносова сводится к следующему:

1. Все вещества состоят из молекул (М.В. Ломоносов называл их «корпускулами»).

2. Молекулы состоят из атомов (М.В. Ломоносов называл их «элементами»).

3. Частицы — молекулы и атомы — находятся в непрерывном движении. Теплота состоит во внутреннем движении этих частиц.

4. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, а молекулы сложных веществ — из различных атомов.

Дальнейшими исследованиями было показано, что атомы разных веществ могут отличаться друг от друга зарядом ядра, массой, размерами, химическими свойствами.

Основные понятия химии

На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий атома и молекулы.

Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав простых и сложных веществ.

С точки зрения атомно-молекулярного учения, химический элемент представляет собой каждый отдельный вид атомов.

Молекула — наименьшая частица химического вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

По современным представлениям из молекул состоят лишь вещества, находящиеся в парообразном и газообразном состоянии. Среди веществ, сохраняющих молекулярную структуру в твердом состоянии можно назвать воду, оксид углерода (IV), многие органические вещества. Такие вещества характеризуются низкими температурами плавления и кипения. Большинство же твердых (кристаллических) неорганических веществ состоят не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов) и существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, кусок меди и т.д.).

Учитывая, что важнейшей характеристикой атома является положительный заряд ядра, численно равный порядковому номеру элемента, можно дать современное определение атома и химического элемента.

Атом (совр.) — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов.

Химический элемент — каждый отдельный вид атомов, характеризующийся определенным положительным зарядом ядра.

В настоящее время известно более 110 химических элементов. Каждый из них условно обозначается символом элемента или химическим знаком.

Символ элемента представляет собой первую или первую и одну из последующих букв латинского названия химического элемента.

Современную химическую символику разработал шведский ученый Й.Берцелиус (1779 – 1848).

Русское название	Латинское название	Символ элемента
Водород	Hydrogenium	H
Кислород	Oxygenium	O
Золото	Aurum	Au

Символ элемента обозначает:

1. Название элемента,
2. Один атом элемента,
3. Один моль атомов этого элемента.

С помощью цифры, стоящей впереди символа элемента, можно обозначить число атомов или количество атомов данного элемента в молях, например:

5H — пять атомов элемента водорода или пять моль атомов элемента водорода;

3S — три атома элемента серы или три моль атомов элемента серы. В свою очередь, ядро атома содержит нуклоны (${}^1_1p$ и нейтроны ${}^1_0n$) и большое число других микрочастиц.

Заряд ядра (Z), как главная характеристика атома, обусловлен числом содержащихся в ядре протонов (${}^1_1p$) и определяет его порядковый номер в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Основная масса атома (m) сосредоточена в его ядре, так как масса электронов мала и не вносит существенного вклада в массу всего атома.

Масса электрона составляет лишь $\frac{1}{1840}$ от массы протона или нейтрона.

Масса атома фактически складывается из масс всех протонов (Np) и нейтронов (Nn) и характеризуется массовым числом (A).

Массовое число атома какого-либо элемента (A), численно равно сумме общего числа протонов (Np) и общего числа нейтронов (Nn):

$$A = Np + Nn.$$

С помощью цифр, расположенных слева или справа, сверху или внизу от символа элемента, можно обозначить массовое число элемента, его порядковый номер, заряд иона или степень окисления элемента, а также число атомов данного элемента в молекуле (рис. 1.1.).

Например:

H_2 – молекула водорода, состоящая из двух атомов элемента водорода.
 Cu^{2+} – ион меди с зарядом 2^+ .
 ${}^{12}_6C$ – атом углерода с зарядом ядра, равным 6 и массовым числом, равным 12.



Рис. 1.1. Индексы у символа химического элемента

Многие химические элементы имеют атомы, отличающиеся значением массового числа. Такие элементы представляют собой **изотопы** данного химического элемента.

Изотопы – атомы одного и того же химического элемента, имеющие одинаковое число протонов, т.е. один и тот же заряд ядра (Z), но отличающиеся числом нейтронов (N_n), а следовательно, и значением массовых чисел (A).

Например, для элемента водорода известны следующие изотопы:



${}^1_1H$ – легкий изотоп водорода, протий, химический знак – H,

${}^2_1H$ – тяжелый изотоп водорода, дейтерий, химический знак – D,

${}^3_1H$ – сверхтяжелый изотоп водорода, тритий, химический знак – T.

Атомы различных химических элементов, отличающиеся величиной заряда ядра (Z), но характеризующиеся одинаковым значением массового числа (A), называются изобарами.

Например: атомы аргона, калия и кальция с одинаковым массовым числом 40 являются изобарами:



Состав молекул сложных веществ выражается при помощи **химических формул**. На основании химической формулы можно дать название вещества и указать его химический состав. Химическая формула обозначает:

1. Одну молекулу или 1 моль молекул вещества.
2. Из каких элементов состоит вещество.
3. Число атомов каждого элемента, содержащихся в молекуле данного вещества.

Например, формула HNO_3 показывает:

1. Это азотная кислота.

2. Это 1 молекула азотной кислоты или 1 моль молекул азотной кислоты.
3. Молекула азотной кислоты состоит из элементов водорода, элемента азота и элемента кислорода (**качественный состав**).
4. В состав молекулы азотной кислоты входят один атом элемента водорода, один атом элемента азота, три атома элемента кислорода (**количественный состав**).

Простые и сложные вещества

Исходя из основных положений атомно-молекулярного учения, можно дать определения простого и сложного вещества.

Простыми веществами называются вещества, состоящие из атомов одного химического элемента.

Например:



Сложными веществами называются вещества, состоящие из атомов различных химических элементов.

Например:



Следует заметить, что такое сложное вещество, как, например, вода H_2O , состоит не из водорода и кислорода (это названия простых веществ – водорода – H_2 и кислорода – O_2), а из атомов элемента водорода – H и атомов элемента кислорода – O .

Некоторые химические элементы способны образовывать несколько простых веществ, отличающихся друг от друга по строению и свойствам. В настоящее время известно более 400 простых веществ. Так, элемент углерод образует простые вещества: **графит, алмаз, карбин и фулерен**. При сгорании каждого из этих веществ образуется только оксид углерода (IV) CO_2 . Это подтверждает то, что эти простые вещества состоят из атомов одного и того же элемента – углерода.

Явление, при котором один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ, называется аллотропией, а образуемые при этом простые вещества – аллотропными модификациями.

Примером аллотропных модификаций могут быть простые вещества – кислород O_2 и озон O_3 , образованные атомами одного и того же элемента – кислорода.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами:

- различным числом атомов в молекуле, например, кислород O_2 и озон O_3 ,
- различным строением кристаллической решетки с образованием различных кристаллических форм, например, алмаз, графит, карбин и фулерен.

Способность вещества участвовать в тех или иных химических реакциях характеризует химические свойства вещества.

Химические явления (процессы) – это процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие вещества.

Если в результате протекания процесса химическая природа вещества не меняется, то такие процессы считаются физическими.

Примерами физических процессов традиционно считаются изменения агрегатного состояния вещества: плавление ионных кристаллов некоторых солей, плавление металлов, испарение воды и других жидкостей и т.д.

Следует заметить, что такой процесс, как растворение, считают **физико-химическим**, и, в данном случае, границы между химическими и физическими явлениями достаточно условны.

Принято различать **чистые** (химически чистые) вещества и **смеси** веществ.

Чистыми или индивидуальными веществами называют вещества, состоящие из частиц одного вида (содержащие одинаковые структурные единицы). Примерами могут служить серебро, которое содержит только атомы серебра, серная кислота и оксид углерода (IV), которые содержат только молекулы соответствующих веществ.

Чистые вещества характеризуются постоянством физических свойств, например, температурой плавления ($T_{пл.}$) и температурой кипения ($T_{кип.}$).

Вещество не является чистым, если содержит какое-либо количество одного или нескольких других веществ – **примесей**.

Если система образована смешиванием нескольких чистых веществ, причем их свойства при этом не изменились и ее можно разделить с помощью физических методов на исходные вещества, то такая система называется **смесью**. Почва, морская вода, воздух – все это примеры различных смесей. Вещества, входящие в состав смеси, называются **компонентами**. Содержание компонентов в смеси может меняться в широких пределах.

Многие смеси могут быть разделены на составные части – компоненты – на основании различия их физических свойств. Среди большого числа методов, используемых для разделения и очистки веществ, можно назвать:

- фильтрование,
- отстаивание с последующей декантацией,
- разделение с помощью делительной воронки,
- центрифугирование,
- выпаривание,
- кристаллизация,
- перегонка (в том числе фракционная перегонка),
- хроматография,
- возгонка и другие.

Следует заметить, что на практике вещества, называемые «чистыми», являются таковыми лишь условно. Очистка веществ представляет сложную

задачу и получение абсолютно чистых веществ, содержащих структурные единицы только одного вида, практически невозможно.

Атомная и молекулярная массы

Одной из важнейших характеристик атомов является его масса.

Абсолютной называется масса атома, выраженная в килограммах (граммах).

Абсолютная масса атома величина чрезвычайно малая. Так, атом легкого изотопа водорода (протия) имеет массу $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

$$m(\text{H}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \quad m(\text{H}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

атом одного из изотопов кислорода имеет массу $2,67 \cdot 10^{-26}$ кг,

$$m(\text{O}) = 2,67 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad m(\text{O}) = 2,67 \cdot 10^{-23} \text{ г},$$

атом изотопа углерода ^{12}C имеет массу $1,99 \cdot 10^{-26}$ кг,

$$m(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad m(\text{C}) = 1,9910^{-23} \text{ г}.$$

В практических расчётах пользоваться такими величинами крайне неудобно. Поэтому обычно пользуются значениями не абсолютных масс атомов, а значениями **относительных атомных масс**.

Относительная атомная масса обозначается A_r , индекс r — начальная буква английского слова *relative*, что значит относительный.

В качестве единицы для измерения масс атомов и молекул принята атомная единица массы (а.е.м.).

Атомная единица массы (а.е.м.) представляет собой 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C , то есть

$$\text{а.е.м.} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} \cdot 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = \frac{1}{12} \cdot 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Относительная атомная масса показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C , т. е. атомной единицы массы.

Относительная атомная масса является безразмерной величиной, но допускается обозначение ее величины в атомных единицах массы (а.е.м.).

Например:

$$A_r(\text{H}) = \frac{A(\text{H})}{\text{а.е.м.}} = \frac{1,66 \cdot 10^{-27}}{\frac{1}{12} \cdot 1,99 \cdot 10^{-26}} = 1,001,$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{A(\text{O})}{\text{а.е.м.}} = \frac{2,67 \cdot 10^{-26}}{\frac{1}{12} \cdot 1,99 \cdot 10^{-26}} = 15,999.$$

Таким образом, значение относительной атомной массы элемента водорода равно 1,001 или, округленно, $A_r(H) \approx 1$ а.е.м., а кислорода — $A_r(O) = 15,999 \approx 16$ а.е.м.

Значения величин относительных атомных масс элементов приведены в периодической системе Д.И. Менделеева. Эти величины представляют собой усредненное значение массы атома какого-либо элемента с учетом существующих в природе изотопов этого элемента и их количества. Для обычных расчетов следует пользоваться округленными значениями относительных атомных масс элементов (см. табл. 4 приложения).

Аналогично понятиям абсолютная масса атома и относительная атомная масса можно сформулировать понятия **абсолютная масса молекулы** и **относительная молекулярная масса**.

Абсолютная масса молекулы (m)_{мол.} — *масса молекулы химического вещества, выраженная в килограммах (граммах).*

Относительная молекулярная масса (M_r) (или просто молекулярная масса) — *масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.*

Зная химическую формулу соединения, можно легко определить значение его молекулярной массы, которая определяется как сумма значений атомных масс всех элементов, входящих в состав молекулы вещества.

Например, относительная молекулярная масса серной кислоты $M_r(H_2SO_4)$ будет складываться из двух значений относительных атомных масс элемента водорода, одной относительной атомной массы элемента серы и четырех относительных атомных масс элемента кислорода:

$$M_r(H_2SO_4) = 2A_r(H) + A_r(S) + 4A_r(O) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Таким образом, значение молекулярной массы серной кислоты равно 98 или 98 а.е.м.

Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ части массы атома углерода ^{12}C .

В приведенном выше примере значение молекулярной массы серной кислоты равно 98 а.е.м., то есть молекула серной кислоты имеет массу в 98 раз большую, чем $1/12$ часть массы атома углерода ^{12}C .

Моль, молярная масса, молярный объем

Одной из основных единиц в Международной системе единиц (СИ) является **единица количества вещества — моль**.

Моль — *это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц данного вещества (молекул, атомов, ионов и др.), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода ^{12}C .*

Учитывая, что значение абсолютной атомной массы для углерода равно $m(C) = 1,99 \cdot 10^{-26}$ кг, можно рассчитать число атомов углерода N_A , содержащееся в 0,012 кг углерода.

Моль любого вещества содержит одно и то же число частиц этого вещества (структурных единиц). *Число структурных единиц, содержащихся в веществе количеством один моль, равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется числом Авогадро (N_A).*

$$N_A = \frac{0,012 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{1,99 \cdot 10^{-26} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$$

Например, один моль меди содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов меди (Cu), а один моль водорода (H_2) – $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул водорода.

Молярной массой (М) называется масса вещества, взятого в количестве 1 моль.

Молярная масса обозначается буквой М и имеет размерность [г/моль]. В физике пользуются размерностью [кг/кмоль].

В общем случае численное значение молярной массы вещества численно совпадает со значением его относительной молекулярной (относительной атомной) массы.

Например, относительная молекулярная масса воды равна:

$$Mr(H_2O) = 2Ar(H) + Ar(O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ а.е.м.}$$

Молярная масса воды имеет ту же величину, но выражена в г/моль:

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль.}$$

Таким образом, моль воды, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул воды (соответственно $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов водорода и $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода), имеет массу 18 граммов. В воде, количеством вещества 1 моль, содержится 2 моль атомов водорода и один моль атомов кислорода.

Связь между массой вещества и его количеством

Зная массу вещества и его химическую формулу, а значит и значение его молярной массы, можно определить количество вещества и, наоборот, зная количество вещества, можно определить его массу. Для подобных расчетов следует пользоваться формулами:

$$v = m / M,$$

$$m = v \cdot M,$$

где: v – количество вещества, [моль]; m – масса вещества, [г] или [кг];

M – молярная масса вещества, [г/моль] или [кг/кмоль].

Например, для определения массы сульфата натрия (Na_2SO_4) количеством 5 моль найдем:

1) значение относительной молекулярной массы Na_2SO_4 , представляющую собой сумму округленных значений относительных атомных масс:

$$Mr(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2Ar(\text{Na}) + Ar(\text{S}) + 4Ar(\text{O}) = 142.$$

2) численно равное ей значение молярной массы вещества:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль},$$

3) и, наконец, массу 5 моль сульфата натрия:

$$m = \nu \cdot M = 5 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} = 710 \text{ г}.$$

Ответ: 710.

Связь между объемом вещества и его количеством

При нормальных условиях (н.у.), т.е. при давлении p , равном 101325 Па (760 мм. рт. ст.), и температуре T , равной 273,15 К (0 °C), один моль различных газов и паров занимает один и тот же объем, равный 22,4 л.

Объем, занимаемый 1 моль газа или пара при н.у., называется молярным объемом газа и имеет размерность литр на моль.

$$V_{\text{мол}} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

Зная количество газообразного вещества (ν) и значение молярного объема ($V_{\text{мол}}$) можно рассчитать его объем (V) при нормальных условиях:

$$V = \nu \cdot V_{\text{мол}}, \text{ где}$$

ν – количество вещества [моль]; V – объем газообразного вещества [л];

$$V_{\text{мол}} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

И, наоборот, зная объем (V) газообразного вещества при нормальных условиях, можно рассчитать его количество (ν):

$$\nu = V / V_{\text{мол}}.$$

Валентность, степень окисления

Валентность элемента – это способность его атомов образовывать химические связи с другими атомами.

Валентность определяется числом связей, которые способен образовать данный атом в соединении с другими атомами. Водород во всех своих соединениях одновалентен, то есть, способен образовывать одну связь. Если элемент присоединяет к себе 1 атом водорода (например, хлор в соединении $\text{H}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$), то он считается одновалентным, если присоединяет два атома водорода (например, сера в соединении $\text{H}_2^{\text{I}}\text{S}^{\text{II}}$), то он считается двухвалентным, три атома – трехвалентным ($\text{P}^{\text{III}}\text{H}_3^{\text{I}}$) и т.д.

Валентность в соединениях определяют по отношению и к другим элементам, валентность которых известна. Например, если кислород проявляет валентность, равную двум, то в соединении FeO железо двухвалентно.



Зная валентность элементов, можно составить формулу соединения. При этом нужно учитывать, что в соединениях, состоящих из атомов двух элементов, произведение валентности на число атомов одного элемента должно быть равно произведению валентности на число атомов другого элемента.

Значительно чаще используется понятие **степень окисления**.

Степень окисления – это условный заряд, который приобретает атом, соединяясь с другими атомами.

(Подробно о степени окисления см. в главе 10 «Окислительно-восстановительные реакции»).

Имеются определенные правила, по которым можно определить степень окисления данного атома в веществе.

Следует помнить:

1. Степень окисления атомов в простых веществах (например, H_2 , N_2 , Ca) равна нулю.

2. Степень окисления водорода в химических соединениях обычно равна +1 (в гидридах, соединениях водорода с металлами, например, CaH_2 , AlH_3 степень окисления водорода –1)

3. Степень окисления кислорода в химических соединениях обычно равна –2. (в пероксидах, например, Na_2O_2 , степень окисления кислорода –1, а во фтороиде кислорода OF_2 равна +2).

4. Степень окисления металлов в соединениях обычно положительна.

5. Степень окисления атомов неметаллов в сложных соединениях может быть как положительной, так и отрицательной.

6. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле вещества равна нулю.

Исходя из того, что *сумма степеней окисления атомов в молекуле должна быть равной нулю*, можно легко определить степень окисления элемента в соединении по известным степеням окисления других элементов.

Например, степень окисления азота в аммиаке NH_3 равна –3, так как сумма степеней окисления всех атомов водорода равна +3.

Степень окисления атома серы в H_2SO_4 равна +6, поскольку сумма степеней окисления четырех атомов кислорода –8, сумма степеней окисления двух атомов водорода +2, а алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле должна быть равна нулю:

$$\begin{aligned} H_2^{+1} S^x O_4^{-2} \\ + 2 + x + (-8) = 0 \quad x = +6. \end{aligned}$$

Степень окисления атома азота в соединении N_2O_5 равна +5, так как сумма степеней окисления пяти атомов кислорода –10, следовательно, сумма степеней окисления двух атомов азота равна +10, а каждого атома +5:



$$2x + (-10) = 0$$

$$2x = +10 \quad x = +5.$$

Уравнения химических реакций

Уравнение химической реакции — это описание химической реакции с помощью химических формул.

Уравнение химической реакции состоит из двух частей, соединенных знаком равенства. Слева от знака равенства приводятся формулы исходных веществ, а справа — формулы веществ, образующихся в результате реакции, или продуктов реакции. Уравнения реакций показывают не только какие вещества вступают в реакцию, и какие получаются в результате, но и указывают на их количество.

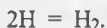
Число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения реакции должно быть одинаковым.

Цифра, стоящая перед формулой любого химического вещества в уравнении химической реакции и показывающая число частиц (а также количество частиц), обозначенных химической формулой, называется стехиометрическим коэффициентом.

Подбор коэффициентов в химических уравнениях осуществляется с помощью простых рассуждений. После того, как написаны формулы исходных веществ и продуктов реакции, расставляются соответствующие стехиометрические коэффициенты. При этом добиваются равенства числа атомов в левой и правой частях уравнения.

Для нахождения неизвестного количества вещества по уравнениям реакций и известному количеству одного из участников реакции, составляют соответствующие пропорции.

Например, требуется определить число моль атомов водорода, необходимое для получения пяти моль молекул водорода по реакции, представленной следующим уравнением:



Из уравнения реакции следует, что из двух атомов (двух моль атомов) водорода образуется одна молекула (один моль молекул) водорода.

Из пропорции:

$$2 \text{ моль атомов Н} \quad - \quad 1 \text{ моль молекул Н}_2,$$

$$x \text{ моль атомов Н} \quad - \quad 5 \text{ моль молекул Н}_2.$$

следует, что для получения 5 моль молекул водорода требуется 10 моль атомов водорода.

$$x = 10 \text{ моль.}$$

1.2. Вопросы для самоконтроля по теме «Первоначальные понятия химии»

1. Что изучает химия?
2. Что такое вещество?

3. Что такое материя?
4. Каковы основные положения атомно-молекулярного учения?
5. Дайте определение понятиям: а) атом, б) молекула, в) химический элемент.
6. Что отличает один химический элемент от другого?
7. Что такое химический знак (символ элемента) и что он обозначает?
8. Что обозначает химическая формула?
9. Дайте определение понятиям: а) простое вещество, б) сложное вещество.
10. Какое явление называется аллотропией? Чем оно вызвано?
11. Чем отличаются химические явления от физических явлений?
12. Чем отличается чистое вещество от смеси веществ?
13. Какие признаки химических реакций Вам известны?
14. Что называется абсолютной массой атома? Какой порядок имеют величины абсолютных масс атомов в граммах?
15. Что называется относительной атомной массой?
16. Что такое атомная единица массы?
17. Как можно вычислить абсолютные и относительные молекулярные массы?
18. Что такое моль?
19. Чему равно число Авогадро? Что оно обозначает?
20. Что такое молярная масса? Какова ее размерность?
21. Какой зависимостью связаны между собой масса (m), молярная масса (M) и количество вещества (ν)?
22. Что такое качественный состав вещества?
23. Что такое количественный состав вещества? Какими способами его можно выразить?
24. Как определяется массовая доля элемента в сложном веществе?
25. Что такое валентность?
26. Что такое степень окисления? Чему равна сумма степеней окисления всех атомов в молекуле химического вещества?

1.3. Примеры комплексных тестов для самоконтроля знаний по теме Вариант № 1

1. В каком числе случаев упоминаются простые вещества:
Олеум*, вода, железо, мел, сера, сахар, графит?
2. Под каким номером приведена запись, изображающая 2 моль молекул воды:
1. H_2O , 2. $2\text{H}_2\text{O}_2$, 3. H_2O_2 , 4. $2\text{H}_2\text{O}$?
3. Под каким номером приведено округленное значение относительной молекулярной массы хлора:
1. 17, 2. 35,5, 3. 71 г/моль, 4. 71 г, 5. 71?

4. В массе 1 грамм какого из перечисленных ниже веществ, содержится наибольшее количество этого вещества (в молях)? В ответе укажите номер, под которым расположена формула этого вещества.

1. H_2 , 2. H_2Te , 3. HF , 4. CO_2 , 5. NO_2 .

5. Массовые доли меди и цинка в некотором сплаве соответственно равны $\omega(Cu) = 60\%$ и $\omega(Zn) = 40\%$. Какое количество вещества (в молях) меди приходится на 1 моль цинка в этом сплаве? В ответе укажите номер,

*См. табл. 10 -13 в приложении.

под которым расположено правильное значение.

1. 1,50, 2. 3, 3. 1,525, 4. 63,5, 5. 0,985.

Ответы см. на стр. 33.

Вариант № 2

1. В каком числе нижеприведенных примеров кислород упоминается в качестве элемента, а не простого вещества:

- атом кислорода имеет заряд ядра, равный 8;
- кислород можно получить фракционированием воздуха;
- данная руда состоит из железа и кислорода;
- магний горит в кислороде?

2. Сколько веществ из числа приведенных ниже являются металлами: магний, кальций, фосфор, олово, бром, аргон?

3. Чему равно округленное значение относительной молекулярной массы сульфата бария ($BaSO_4$)? В ответе укажите номер, под которым расположено правильное значение.

1. 0,233, 2. 233, 3. 233 г/моль, 4. 104, 5. 233 г.

4. Учитывая, что масса атома углерода $m_{\text{атома}}(C) = 1,95 \cdot 10^{-26}$ кг, рассчитайте значение атомной единицы массы в граммах. В ответе укажите номер, под которым расположено правильное значение.

1. $1,66 \cdot 10^{-24}$, 2. $1,66 \cdot 10^{-27}$, 3. $1,95 \cdot 10^{-26}$,
4. $6,02 \cdot 10^{23}$, 5. $1,59 \cdot 10^{-23}$.

5. Вещество состоит из атомов элементов углерода, водорода и кислорода. Количественный состав его выражается соотношением:

$$m(C) : m(H) : m(O) = 18 : 3 : 8.$$

Под каким номером расположена простейшая формула вещества:

1. $C_2H_4O_2$, 2. C_2H_6O , 3. CH_2O , 4. C_3H_6O ?

Ответы см. на стр. 33.

Вариант № 3

1. В каком числе случаев речь идет о веществе, а не о физическом теле: вода, сахар, гвоздь, бензин, железо, воронка?

2. В каком числе перечисленных ниже примеров речь идет о признаках

химических реакций (а не об условиях химических реакций):

- образование осадка,
- предварительное нагревание реагирующих веществ,
- увеличение поверхности соприкосновения реагирующих веществ,
- выделение газообразного вещества,
- изменение окраски,
- появление запаха?

3. Каково отношение масс элементов $m(\text{H}) : m(\text{C}) : m(\text{O})$ в уксусной кислоте CH_3COOH ? В ответе укажите номер, под которым расположено правильное значение.

1. 1:6:8, 2. 2:24:10, 3. 2:1:1, 4. 4:2:2, 5. 3:12:16.

4. Чему равна масса в граммах 10 молекул серной кислоты (H_2SO_4)? В ответе укажите номер, под которым расположено найденное значение.

1. $1,63 \cdot 10^{-21}$, 2. 98, 3. 980, 4. $6,02 \cdot 10^{-23}$, 5. $1,63 \cdot 10^{-22}$.

5. Чему равно значение массовой доли элемента серы (в %) в сероводороде (H_2S)? В ответе укажите номер, под которым расположено правильное значение.

1. 94,1, 2. 82, 3. 33,3, 4. 88,85, 5. 11,2.

Ответы см. на стр. 33.

1.4. Тесты и задачи по теме «Первоначальные понятия химии»

Физические и химические явления

Пример. Сколько явлений, из числа приведенных ниже, относятся к химическим явлениям:

- 1) коррозия металлов, 2) крекинг нефти, 3) сжижение газа,
4) плавление золота, 5) испарение бензина?

Решение. Сжижение газа, плавление золота и испарение бензина не сопровождаются изменением состава вещества, поэтому являются физическими явлениями. Коррозия металлов и крекинг нефти – химические явления, так как при этом образуются новые вещества и происходит изменение состава и свойств вещества.

Ответ: 2.

1. Какие явления, из числа приведенных ниже, относятся к физическим явлениям? В ответе укажите номер или сумму условных номеров, под которыми они расположены.

- 1) кипение воды, 2) хлорирование метана, 4) перегонка нефти,
8) сжигание топлива, 16) возгонка йода.

2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми названы химические явления.

- 1) образование инея на деревьях, 2) нейтрализация кислоты щелочью,

4) плавление олова, 8) гашение извести, 16) получение кислорода ректификацией жидкого воздуха.

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены физические явления?

1) плавление олова, 2) помутнение известковой воды от углекислого газа, 4) ржавление железа, 8) горение свечи, 16) свечение нити накаливания в электрической лампочке, 32) испарение бензина.

4. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми названы химические явления.

1) брожение глюкозы, 2) плавление льда, 4) отстаивание суспензии мела в воде, 8) крекинг нефти, 16) получение озона из кислорода.

5. Какие явления, из числа приведенных ниже, относятся к химическим явлениям? В ответе укажите номер или сумму условных номеров, под которыми они расположены.

1) плавление парафина, 2) растворение цинка в кислоте,
4) кипение жидкости при нагревании, 8) горение магния,
16) образование окалины при нагревании железа?

6. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены признаки химических реакций (а не условия химических реакций)?

1) появление газа, 2) выделение тепла, 4) внешнее освещение реагирующей смеси веществ, 8) наличие в системе катализатора, 16) изменение цвета реагирующей смеси, 32) образование осадка.

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены признаки, характеризующие химическое явление:

1) выделение или поглощение энергии, 2) появление запаха, 4) образование осадка, 8) изменение окраски, 16) испарение вещества.

Чистые вещества и смеси

Пример. Сколько веществ, из числа приведенных ниже, являются «чистыми» веществами, а не смесями веществ:

а) бензин, б) водород, полученный электролизом воды,
в) природный газ, г) воздух?

Решение. Бензин, природный газ и воздух представляют собой смеси различных чистых веществ, в том числе индивидуальных углеводов, находящихся в различных количественных соотношениях (бензин и природный газ). Смеси могут быть разделены на компоненты на основании различия их физических свойств. Водород, полученный электролизом воды, представляет собой чистое простое вещество, образованное из молекул одного и того же вида.

Ответ: 1.

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены признаки чистого (индивидуального) вещества.

1) постоянство состава,

2) выделение или поглощение энергии при образовании,
4) постоянство химических свойств,
8) постоянство физических и химических свойств,
16) невозможность разделения на составные части физическими методами.

9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены чистые (индивидуальные) вещества, а не смеси веществ:

- 1) воздух, 2) речная вода, 4) хлорид меди (II), 8) нефть,
16) природный газ, 32) раствор соляной кислоты.

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия чистых веществ, а не смесей веществ:

- 1) гашеная известь*, 2) соляная кислота, 4) резина,
8) квасцы*, 16) хлорная вода*.

11. При нагревании парафин сначала размягчается и около 60°C переходит в жидкость, но если его нагреть до кипения и охладить, то он будет плавиться уже при более высокой температуре. Под каким номером расположен вывод, следующий из этого эксперимента?

- 1) парафин – индивидуальное вещество,
2) парафин – смесь нескольких веществ.

12. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены способы, с помощью которых можно разделить смесь мела и поваренной соли:

- 1) действием постоянного магнита, 2) центрифугированием этой смеси,
4) фракционной перегонкой, 8) растворением смеси в воде,
фильтрованием и выпариванием фильтрата.

13. Укажите номер, под которым приведена последовательность действий, с помощью которых можно разделить смесь железных опилок, сульфата меди и кварцевого песка:

- 1) прокаливание, растворение в воде, фильтрование,
2) центрифугирование, обработка магнитом, растворение в воде,
3) растворение в воде, фракционная перегонка, выпаривание,
4) растворение в воде, фильтрование, выпаривание фильтрата,
5) действие постоянного магнита, растворение в воде фильтрование, выпаривание фильтрата.

14. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, образующих при смешивании с водой раствор (в отличие от суспензий и эмульсий):

- 1) мел, 2) пирит*, 4) цемент, 8) бензол, 16) глюкоза.

15. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены вещества, при смешивании с водой умеренного количества которых образуется суспензия.

- 1) гидроксид натрия, 2) оксид фосфора (V), 4) гашеная известь*,
8) бензин, 16) сахароза.

Простые и сложные вещества

Пример. Сколько веществ из числа приведенных ниже, являются сложными веществами:

а) хлор, б) вода, в) хлорная вода*?

Решение. Хлор – простое вещество, так как молекулы этого вещества Cl_2 состоят из атомов одного и того же химического элемента. Хлорная вода представляет собой смесь хлора с водой и продуктов их взаимодействия. Вода является сложным веществом, так как в состав ее молекулы входят атомы различных элементов. Сказать, что в состав этого соединения входят простые вещества водород и кислород, нельзя.

Ответ: 1.

*См. табл.10 -13 в приложении

16. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены фразы, где говорится о сере как о простом веществе, а не как об элементе.

- 1) сера входит в состав сульфида железа, 2) сера смешана с железом,
4) в состав серной кислоты входит сера, 8) сера не притягивается магнитом, 16) серу можно получить из природного газа.

17. Ниже приводятся названия веществ и перечисляются элементы, входящие в их состав:

- 1) оксид серебра, элементы: серебро и кислород, 2) медь, элемент медь,
4) карбонат натрия, элементы: натрий, углерод, кислород,
8) фуллерен, элемент углерод.

Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены сложные вещества.

18. Минерал доломит при прокаливании разлагается на оксид кальция, оксид магния и оксид углерода (IV). Из какого числа химических элементов состоит доломит?

19. Определите, в каких из нижеприведенных примеров железо упоминается как простое вещество, а не как элемент? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми они расположены.

- 1) в состав нитрата железа входят железо, азот и кислород,
2) железо входит в состав гемоглобина крови, 4) в состав оксида железа входят кислород и железо, 8) железо – блестящий серебристо-белый металл, 16) железо получают восстановлением из его оксидов.

20. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия веществ, являющихся металлами:

- 1) радон, 2) фосфор, 4) кадмий, 8) углерод, 16) рубидий, 32) титан.

21. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия веществ, являющихся неметаллами:

- 1) технеций, 2) селен, 4) кремний, 8) галлий, 16) висмут.

22. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия веществ, являющихся простыми:

- 1) оксид натрия, 2) серная кислота, 4) кислород, 8) озон,
16) медь, 32) бронза.

23. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия веществ, являющихся простыми:

- 1) графит, 2) натрий, 4) поташ, 8) олово, 16) азот.

24. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены названия веществ, являющихся сложными:

- 1) сероводород, 2) азот, 4) аммиак, 8) азотная кислота,
16) оксид кремния (IV), 32) алмаз, 64) карбин.

25. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены группы названий веществ, каждое из которых является сложным веществом:

- 1) кремнезем, едкий натр, озон, 2) ромбическая сера, сильвинит,

*См. табл. 10 - 13 в приложении

- угарный газ, 4) углекислый газ, глауберова соль, белый фосфор,
8) питьевая сода, едкий барий, пирит.

26. Какие вещества, из числа приведенных ниже, являются аллотропными модификациями углерода? В ответе укажите сумму условных номеров, под которыми они расположены.

- 1) уголь, 2) алмаз, 4) графит, 8) пирит, 16) карбин, 32) фуллерен.

27. Чем отличаются аллотропные модификации кислорода?

- 1) химической активностью, 2) физическими свойствами,
4) качественным составом молекул, 8) количественным составом молекул.

Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы.

Символ химического элемента, химическая формула, атомная и молекулярная массы

Пример. Во сколько раз масса атома кальция больше массы молекулы водорода?

Решение. Округленное значение относительной атомной массы (или просто атомной массы) кальция равна 40, то есть масса атома данного элемента в 40 раз тяжелее $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C , или $A_r(\text{Ca}) = 40$.

Относительная атомная масса водорода $A_r(\text{H}) = 1$. Так как относительная молекулярная масса M_r равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества, то: $M_r(\text{H}_2) = 2$

Таким образом, атом кальция тяжелее молекулы водорода:

$$A_r(\text{Ca}) / M_r(\text{H}_2) = 40 / 2 = 20 \text{ раз.}$$

Ответ: 20.

28. Под каким номером приведен символ элемента с латинским названием торий?

- 1) Tc, 2) Te, 3) Ti, 4) Th.

29. В какой группе периодической системы Д.И. Менделеева расположен элемент, химический знак которого имеет латинское название *Hydrargerum*?

30. В какой группе периодической системы Д.И. Менделеева расположен элемент, химический знак которого имеет латинское название *Plumbum*?

31. Для следующих химических знаков дайте название, как химического знака, так и русское название обозначаемого с его помощью химического элемента: Fe, Mg, Ag, Ca, Cu, Au, O. В каких случаях название химического знака и химического элемента не совпадают?

32. Что выражает запись $2H$? В ответе укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены правильные ответы.

- 1) молекула водорода, состоящая из двух атомов, 2) две молекулы водорода, 4) два атома водорода, 8) два моль атомов водорода, 16) два моль молекул водорода.

33. Под каким номером приведена запись, обозначающая одновременно простое вещество и химический элемент:

*См. табл.10 -13 в приложении

- 1) O_2 , 2) O^{-2} , 3) O_3 , 4) Ba?

34. Подсчитайте, во сколько раз атом кальция тяжелее молекулы водорода.

35. Углерод образует соединение с водородом, молекулярная масса которого такая же, как атомная масса кислорода. Напишите формулу этого соединения. В ответе укажите общее число атомов в молекуле соединения.

36. Учитывая, что округленное значение относительной атомной массы водорода 1 а.е.м., а кислорода 16 а.е.м., а также зная, что атом кислорода имеет массу $2,65 \cdot 10^{-23}$ г, найдите значение абсолютной атомной массы водорода в граммах. Укажите номер, под которым расположен правильный ответ. 1) $3,32 \cdot 10^{-22}$, 2) $1,66 \cdot 10^{-24}$, 3) $1,99 \cdot 10^{-22}$, 4) $6,02 \cdot 10^{23}$.

37. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены характеристики, справедливые для относительной атомной массы элемента:

- 1) имеет размерность г/моль,
2) численно равна значению молярной массы элемента,
4) равна отношению массы атома к массе 1 а.е.м.,
8) может быть выражена в граммах,
16) может быть выражена в атомных единицах массы,
32) является безразмерной величиной.

38. Вычислите значение относительной молекулярной массы двухромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$.

39. Чему равно значение относительной молекулярной массы гидрофосфата кальция $CaHPO_4$?

40. Во сколько раз масса атома кремния больше массы атома водорода?

41. Во сколько раз значение относительной молекулярной массы оксида серы (IV) больше значения относительной атомной массы серы?

42. Напишите формулу соединения, в состав молекул которых входят 46 а.е.м. натрия, 32 а.е.м. серы и 64 а.е.м. кислорода. В ответе укажите общее число атомов в молекуле соединения.

43. Вычислите значения относительной молекулярной массы карбоната калия K_2CO_3 .

44. Чему равно число элементов, содержащихся в ацетате натрия?

45. Укажите сумму условных номеров, под которыми расположены изотопы кислорода.

1) O_2 , 2) O_3 , 4) $^{16}_8O$, 8) $^{17}_8O$.

Валентность, степень окисления

Пример 1. Составьте формулу оксида хрома (III). В ответе укажите общее число атомов в молекуле оксида.

Решение. В оксиде хрома (III) хром проявляет валентность, равную трем, а кислород — двум. Руководствуемся правилом, что сумма единиц валентности атомов хрома равна сумме единиц валентности атомов кислорода. Для того, чтобы осуществилось равенство валентностей, нужно включить в формулу два атома хрома и три атома кислорода, то есть формула оксида — Cr_2O_3 . В этом случае и атомы хрома и атомы кислорода имеют по $2 \cdot 3 = 6$ единиц валентности.

Общее число атомов в молекуле данного оксида равно $2 + 3 = 5$.

Ответ: 5.

Пример 2. Определите степень окисления хрома в соединении $H_2Cr_2O_7$.

Решение. Учитывая, что степень окисления водорода обычно равна +1, а кислорода —2, а также помня, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, обозначив искомую степень окисления хрома x , найдем:

$$2 \cdot 1 + 2x + 7(-2) = 0, \\ x = +6.$$

Степень окисления хрома в соединении равна +6.

Ответ: 6.

46. Учитывая, что максимальная валентность элемента, как правило, совпадает с номером группы, в которой расположен данный элемент в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, установите общую формулу высших оксидов элементов шестой группы. В ответе укажите общее число атомов в молекуле оксида.

47. Учитывая, что степень окисления кислорода равна —2, водорода +1, а также зная степени окисления некоторых других элементов, определите степень окисления марганца в следующих соединениях:

1) MnO_2 , 2) $Mn(OH)_2$, 4) K_2MnO_4 , 8) Mn_2O_3 ,
16) $HMnO_4$, 36) $CaMnO_4$.

В ответе укажите сумму условных номеров, под которыми расположены соединения, содержащие марганец с одинаковой степенью окисления.

48. Учитывая, что степень окисления кислорода равна -2 , водорода $+1$, а также зная степени окисления некоторых других элементов, определите степень окисления серы в следующих соединениях:

1) SO_2 , 2) H_2S , 4) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 8) K_2SO_4 , 16) H_2SO_4 , 36) S .

В ответе укажите сумму условных номеров, под которыми расположены формулы соединений, содержащих серу с максимальной степенью окисления.

49. Под каким номером расположено соединение, содержащее хром с максимальной степенью окисления:

1) $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3) Cr_2O_3 , 4) NaCrO_2 ?

Расчеты по химическим формулам

Пример 1. Найдите количественный состав серной кислоты, определив значения массовых долей каждого из элементов. В ответе укажите значение массовой доли кислорода (в %), округлив до целого числа.

Решение. Количественный состав вещества можно задать различными способами. Например, *отношением масс элементов в веществе или отношением количества каждого из элементов в молях, содержащихся в веществе, количеством один моль.*

Одним из способов выражения количественного состава вещества является нахождение значений массовых долей каждого из элементов в данном веществе.

Учитывая, что в состав молекулы H_2SO_4 входят два атома элемента водорода, один атом элемента серы и четыре атома элемента кислорода (*известные значения числа атомов каждого элемента в молекуле вещества – еще один способ выражения количественного состава вещества*), найдем значение относительной молекулярной массы серной кислоты $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Молярная масса серной кислоты будет, соответственно, равна

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, в серной кислоте, количеством вещества 1 моль и массой 98 г, содержится элемент водород, количеством вещества 2 моль атомов и массой 2 г, элемент сера, количеством вещества 1 моль атомов и массой 32 г, и элемент кислород, количеством вещества 4 моль атомов и общей массой 64 г.

Помня, что *массовая доля какого-либо компонента в системе представляет собой отношение массы данного компонента к массе всей системы*, запишем:

$$\omega = \frac{m_{\text{компонента}}}{m_{\text{системы}}} \cdot 100 \%$$

Найдем значение массовой доли:

а) водорода

$$\omega(H) = m(H)/m(H_2SO_4) = 2/98 = 0,0204 \text{ или } 2,04 \%,$$

б) серы

$$\omega(S) = m(S)/m(H_2SO_4) = 32/98 = 0,3265 \text{ или } 32,65 \%,$$

в) кислорода

$$\omega(O) = m(O)/m(H_2SO_4) = 64/98 = 0,6531 \text{ или } 65,31 \%.$$

Если в веществе, состоящем из нескольких элементов, известно содержание всех элементов, кроме одного, то для нахождения последнего удобнее вычесть из 100 % суммарное содержание остальных элементов.

Так, содержание кислорода можно найти следующим образом:

$$\omega(O) = 100 - (2,04 + 32,65) = 65,31 \%.$$

Количественный состав серной кислоты:

$$\omega(H) = 2,04 \%; \quad \omega(S) = 32,65 \%; \quad \omega(O) = 65,31 \%.$$

Округленное до целого числа значение массовой доли кислорода равно 65%.

Ответ: 65.

Пример 2. Руда содержит пирит (FeS_2) и примеси, не содержащие железо. Чему равна масса элемента железа, содержащаяся в 1 т руды, если значение массовой доли пирита в руде равно 90%?

Решение. Найдём массу чистого вещества (FeS_2), исключив массу примесей.

$$m(FeS_2) = m_{\text{руды}} \cdot \omega = 1000 \text{ кг} \cdot 0,9 = 900 \text{ кг}.$$

Значение относительной молекулярной массы FeS_2 определяется как сумма соответствующих относительных атомных масс:

$$Mr(FeS_2) = Ar(Fe) + 2Ar(S) = 56 + 2 \cdot 32 = 120 \text{ а.е.м.}$$

Значение молярной массы равно:

$$M(FeS_2) = 120 \text{ г/моль}.$$

Найдём количество вещества FeS_2 :

$$\nu(FeS_2) = m(FeS_2)/M(FeS_2) = 900 \text{ кг}/120 \text{ кг/кмоль} = 7,5 \text{ кмоль}.$$

Учитывая, что один моль FeS_2 содержит 1 моль атомов Fe, то в 7,5 кмоль молекул FeS_2 содержится, соответственно, 7,5 кмоль атомов железа.

$$\nu(Fe) = 7,5 \text{ кмоль}.$$

И, наконец, зная количество вещества железа, можно найти массу железа:

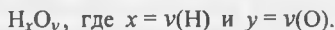
$$M(Fe) = \nu(Fe) \cdot M(Fe) = 7,5 \text{ кмоль} \cdot 56 \text{ кг/кмоль} = 420 \text{ кг}.$$

В массе руды, равной 1 т, содержится элемент железа массой 420 кг.

Ответ: 420.

Пример 3. Выведите истинную формулу соединения, имеющего следующий количественный состав: $\omega(\text{H}) : \omega(\text{O}) = 5,88 \% : 94,12 \%$. Значение молярной массы вещества равно 34. В ответе укажите общее число атомов в молекуле этого соединения.

Решение. Так как символы элементов известны, то задача сводится к нахождению индексов при них. Формула соединения будет иметь вид:



Для нахождения количества вещества (в молях) атомов водорода и кислорода (x и y), содержащихся в одном моле молекул H_xO_y , примем условно массу вещества равной 100 г. В этом случае, массы элементов водорода и кислорода в соединении будут равны:

$$m(\text{H}) = 5,88 \text{ г. и } m(\text{O}) = 94,12 \text{ г.}$$

Разделив значение массы элемента на значение соответствующей молярной массы элемента, перейдем к молярному отношению:

$$x:y = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{5,88}{1} : \frac{94,12}{16} = 5,88:5,88.$$

Так как состав вещества выражается отношением целых чисел, то, разделив полученные десятичные числа на наименьшее, получим соотношение между индексами при символах элементов:

$$x : y = 5,88/5,88 : 5,88/5,88 = 1 : 1, \text{ т.е.}$$

$$\nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = 1 : 1.$$

Полученная формула соединения имеет вид: HO . Однако, это **простейшая формула**. Учитывая, что значение молярной массы такого соединения $M(\text{HO}) = 1 + 16 = 17$ в 2 раза меньше значения приведенной в условии молярной массы ($M = 34$), то найденные значения x и y следует удвоить. **Истинная формула** будет иметь вид H_2O_2 . Общее число атомов в молекуле этого соединения равно 4.

Ответ: 4.

50. Химическая формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Выразите количественный состав ее молекулы различными способами. В ответе укажите значение массовой доли элемента кремния (в %), округлив до целого числа.

51. Вычислите массу железа в тоннах, которую можно получить из оксида железа Fe_2O_3 массой 20 т. Ответ округлите до целого числа.

52. Химическая формула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Выразите количественный состав ее молекулы различными способами. В ответе укажите значение массовой доли фосфора (в %), округлив до целого числа.

53. Вычислите массовую долю (в %) каждого из элементов в нитрате аммония NH_4NO_3 . В ответе укажите значение массовой доли элемента азота (в процентах (%)).

54. Вычислите количественный состав следующих веществ, определив массовую долю каждого из элементов (в %):

- а) сероводород H_2S , б) оксид серы (IV) SO_2 , в) сернистая кислота H_2SO_3 ,
г) сульфат меди CuSO_4 .

В каком из соединений массовая доля серы максимальна? В ответе укажите найденное максимальное значение массовой доли серы (в %), округлив до целого числа.

55. Количественный состав некоторого вещества выражается отношением: $m(\text{Ca}) : m(\text{C}) : m(\text{O}) = 10 : 3 : 12$. Выразите количественный состав этого вещества в процентах. В ответе укажите значение массовой доли кальция (в %).

56. Вещество состоит из атомов элементов углерода, водорода и кислорода. Количественный состав его выражается отношением:

$$m(\text{C}) : m(\text{H}) : m(\text{O}) = 18 : 3 : 8.$$

Найдите простейшую формулу вещества. В ответе укажите общее число атомов в найденной формуле.

57. В состав вещества входят 32,8% Na; 12,9% Al и 54,3% F. Найдите простейшую формулу вещества. В ответе укажите общее число атомов в найденной формуле.

58. Массовые доли углерода и водорода, входящих в состав вещества, соответственно равны 90,56% и 9,44%. Относительная молекулярная масса вещества равна 106. Найдите истинную формулу вещества. В ответе укажите общее число атомов в найденной формуле.

59. Чему равна масса элемента алюминия в граммах, содержащегося в гидроксиде алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ массой 156 г?

60. При окислении железа массой 5 г. был израсходован кислород массой 2,143 г. Установите простейшую формулу образовавшегося соединения и его количественный состав. Чему равно значение массовой доли (в %) элемента железа в полученном соединении?

61. Вещество состоит из калия, хлора и кислорода. При разложении этого вещества массой 1,02 г. был получен хлорид калия массой 0,62 г. и кислород. Выведите простейшую формулу этого вещества. В ответе укажите общее число атомов в найденной формуле.

62. Найдите простейшую формулу вещества, количественный состав которого выражается следующим соотношением:

$\omega(\text{Fe}) : \omega(\text{O}) = 70\% : 30\%$. В ответе укажите соответствующие ей значение относительной молекулярной массы.

63. Найти простейшую формулу оксида ванадия, зная, что в его массе, равной 2,73 г, содержится элемент ванадий массой 1,53 г. В ответе укажите

соответствующее простейшей формуле значение относительной молекулярной массы.

64. Найдите простейшую формулу вещества, количественный состав которого выражается следующим соотношением: $\omega(\text{S}) : \omega(\text{O}) = 50\% : 50\%$. В ответе укажите соответствующее этой формуле значение относительной молекулярной массы.

65. Найдите простейшую формулу вещества, количественный состав которого выражается следующим соотношением: $\omega(\text{Ti}) : \omega(\text{O}) = 60\% : 40\%$. В ответе укажите соответствующее этой формуле значение относительной молекулярной массы соединения.

66. Массовые доли натрия, серы и кислорода, входящих в состав вещества соответственно равны 29,1%, 40,6% и 30,3%. Найдите простейшую формулу вещества. В ответе укажите общее число атомов в формуле этого вещества.

67. Количественный состав вещества выражается отношением:

$$m(\text{As}) : m(\text{O}) = 25 : 8.$$

Установите простейшую формулу вещества. В ответе напишите арабской цифрой значение валентности мышьяка в этом соединении.

68. Массовые доли натрия, углерода и кислорода в некотором веществе, соответственно, равны: 43,4%, 11,3% и 45,3%. Установите простейшую формулу вещества. В ответе укажите соответствующее ей значение относительной молекулярной массы.

69. Массовые доли натрия и серы, входящих в состав вещества, составляют, соответственно, 59% и 41%. Найдите простейшую формулу вещества. В ответе укажите общее число атомов в формуле этого вещества.

70. Чему равна масса в граммах питьевой соды NaHCO_3 , содержащая элемент углерод массой 30 г?

71. Чему равна масса в граммах медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащая элемент медь массой 32 г?

72. Чему равна масса в граммах тригидрата нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащая безводную соль массой 470 г?

73. Найдите истинную формулу углеводорода, количественный состав которого выражается следующим соотношением: $\omega(\text{C}) : \omega(\text{H}) = 80\% : 20\%$. Относительная плотность паров этого вещества по водороду* равна 15. В ответе укажите общее число атомов в молекуле этого вещества.

74. Количественный состав некоторого органического соединения выражается следующим отношением: $m(\text{H}) : m(\text{C}) : m(\text{O}) = 1 : 6 : 16$. Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна $D(\text{H}_2)^* = 23$. Чему равно общее число атомов в молекуле этого вещества?

75. Относительная плотность вещества по водороду* равна 22. Массовая доля углерода в нем равна – 54,55%, водорода – 9,09%, кислорода – 36,36%. Укажите общее число атомов водорода в молекуле этого вещества.

76. Установите истинную формулу вещества, массовая доля углерода в котором равна 24,24%, водорода – 4,04%, хлора – 71,72%. Относительная плотность паров этого вещества по водороду* равна 49,5. В ответе укажите общее число атомов в молекуле вещества.

77. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов равна 43,7%. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 9,8. Установите истинную формулу оксида. В ответе укажите общее число атомов в молекуле оксида.

Моль – единица измерения количества вещества

Пример 1. Какое количество вещества карбоната кальция в молях содержится в этом веществе массой 400 г?

Решение. По формуле вещества CaCO_3 определим значение относительной молекулярной массы $M_r(\text{CaCO}_3)$ как сумму относительных атомных масс, учитывая число атомов в молекуле. Значения атомных масс элементов, образующих молекулу, найдем из таблицы округленных значений относительных атомных масс:

$$A_r(\text{Ca}) = 40; \quad A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{O}) = 16.$$

Значение относительной молекулярной массы карбоната кальция, таким

*См. главу 3. Законы стехиометрии.
образом, будет равно:

$$M_r(\text{CaCO}_3) = A_r(\text{Ca}) + A_r(\text{C}) + 3A_r(\text{O}) = 40 + 12 + 48 = 100.$$

Значение молярной массы карбоната кальция $M(\text{CaCO}_3)$, представляющее собой массу этого вещества, взятого в количестве один моль, численно равно значению его относительной молекулярной массы $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Таким образом, молярная масса карбоната кальция будет равна:

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}.$$

Рассчитаем, какому количеству вещества в молях соответствует данная по условиям задачи масса вещества путем деления ее значения на значение молярной массы вещества:

$$\nu = m(\text{CaCO}_3) / M(\text{CaCO}_3) = 400 \text{ г} / 100 \text{ г/моль} = 4 \text{ моль}$$

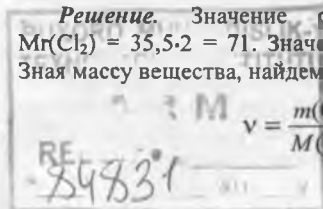
В массе серной кислоты, равной 400 г, содержится это вещество количеством 4 моль.

Ответ: 4

Пример 2. Сколько молекул хлора содержится в этом веществе массой 142 г?

Решение. Значение относительной молекулярной массы хлора $M_r(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2 = 71$. Значение молярной масса хлора $M(\text{Cl}_2) = 71 \text{ г/моль}$. Зная массу вещества, найдем количество этого вещества.

$$\nu = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{142 \text{ г}}{71 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}.$$



В хлоре массой 142 г содержится два моля молекул этого вещества. Так как моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро), то 142 г. или два моля, будут содержать:

$$2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,204 \cdot 10^{24} \text{ молекул хлора.}$$

Ответ: $1,204 \cdot 10^{24}$

Пример 3. Рассчитайте значение массы атома меди в граммах.

Решение. Значение относительной атомной массы элемента меди $A_r(\text{Cu}) = 64$. Значение молярной массы меди $M(\text{Cu}) = 64$ г/моль. Структурными единицами для меди являются атомы меди. Один моль атомов меди содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ таких структурных единиц (атомов) и имеет массу 64 г. Отсюда масса 1 атома углерода составляет:

$$\begin{array}{rcl} 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов Cu} & - & 64 \text{ г,} \\ 1 \text{ атом Cu} & - & x \text{ г;} \\ x = 64 / 6,02 \cdot 10^{23} & = & 10,63 \cdot 10^{-23} = 1,63 \cdot 10^{-22} \text{ г.} \end{array}$$

Таким образом, значение массы одного атома элемента углерода (абсолютной массы атома) равно $1,63 \cdot 10^{-22}$ г.

Ответ: $1,63 \cdot 10^{-22}$

78. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены фразы справедливые для молярной массы:

- 1) она равна отношению массы вещества к его количеству,
- 2) для атомарного хлора равна 35,5 г/моль,
- 4) это масса одной структурной единицы вещества,
- 8) это масса $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц вещества,
- 16) это масса газа объемом 22,4 л (н.у.).

79. Под каким номером указана размерность молярной массы:

- 1) моль, 2) г, 3) кг, 4) л, 5) г/моль, 6) а.е.м?

80. Чему равно значение молярных масс следующих веществ:

- а) H_2SO_4 , б) Na_3PO_4 , в) $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$?

В ответе запишите большее из найденных значений.

81. Какое количество вещества (в молях) содержится в водороде массой 100 г?

82. В какой массе оксида серы (IV) в граммах содержится такое же количество вещества, как и в кислороде массой 2 г?

83. Во сколько раз число атомов магния, содержащегося в массе магния равной 1 г, меньше числа атомов углерода, содержащегося в такой же массе углерода?

84. Чему равна масса 10 моль молекул азота в граммах?

85. Определите массу:

- а) 1 моль питьевой соды NaHCO_3 ,
- б) 0,3 моль медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В ответе укажите большее из полученных значений.

86. Чему равна масса одной молекулы оксида серы (IV) в граммах? Укажите номер правильного ответа.

- 1) $1,33 \cdot 10^{-22}$, 2) $1,06 \cdot 10^{-22}$, 3) 64, 4) $6,02 \cdot 10^{23}$.

87. Чему равна масса в граммах 100 атомов углерода? Укажите номер правильного ответа.

- 1) $6,02 \cdot 10^{25}$, 2) $1,06 \cdot 10^{-22}$, 3) 1200, 4) $1,99 \cdot 10^{-21}$.

88. Сколько молекул содержится в серной кислоте массой 49 г? Укажите номер правильного ответа.

- 1) 0,5, 2) $6,02 \cdot 10^{-23}$, 3) $3,01 \cdot 10^{23}$, 4) $1,99 \cdot 10^{-21}$.

89. Сколько молекул содержится в оксиде кальция массой 112 г? Укажите номер правильного ответа.

- 1) $6,02 \cdot 10^{25}$, 2) $1,06 \cdot 10^{-22}$, 3) 2, 4) $1,2 \cdot 10^{24}$.

90. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены возможные значения массы одной молекулы пероксида водорода:

- 1) 34 г, 2) 34 г/моль, 4) $1,99 \cdot 10^{-22}$, 8) 34 а.е.м., 16) $5,65 \cdot 10^{-23}$ г.

91. Чему равно суммарное количество моль атомов всех элементов, содержащихся в азотной кислоте HNO_3 количеством 3 моль?

92. Чему равно суммарное количество моль атомов всех элементов, содержащихся в хлорате калия KClO_3 массой 245 г?

93. Какой объем (в мл) при нормальных условиях займет вода, в которой содержится $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул этого вещества?

94. Сколько моль кислорода образуется при разложении 10 моль оксида ртути (II)?

95. Чему равна масса кислорода в граммах, которая образуется при разложении оксида ртути (II) количеством 5 моль?

96. Абсолютная масса молекулы некоторого вещества равна $1,63 \cdot 10^{-22}$ г. Определите значение его молярной массы. Ответ округлите до целого числа.

97. Молекула некоторого вещества имеет массу $6,64 \cdot 10^{-23}$ г. Чему равна молярная масса этого вещества? Ответ округлите до целого числа.

98. Чему равна масса в миллиграммах 10 миллимоль брома?

99. Какое количество вещества в молях содержится в карбиде кальция массой 640 г?

100. Абсолютная масса молекулы некоторого вещества равна $5,64 \cdot 10^{-23}$ г. Определите значение его относительной молекулярной массы. Ответ округлите до целого числа.

101. Какое количество вещества в молях содержится в хлоре массой 710 г?

102. Абсолютная масса молекулы серы при комнатной температуре равна $4,25 \cdot 10^{-22}$ г. Из какого числа атомов состоит молекула серы?

103. Масса атома одного из элементов равна $3,27 \cdot 10^{-22}$ г. Укажите порядковый номер этого элемента.

104. Абсолютная масса молекулы некоторого вещества равна $2,72 \cdot 10^{-22}$ г. Определите значение его молярной массы. Ответ округлите до целого числа.

105. Под каким номером расположена формула вещества, в массе один килограмм которого содержится наибольшее количество этого вещества (в молях)?

1) HPO_3 , 2) $\text{Sn}(\text{OH})_2$, 3) H_2SiO_3 , 4) KOH , 5) $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

106. Из безводного сульфата магния массой 448 г. получается кристаллогидрат массой 1 кг. Сколько моль кристаллизационной воды приходится на 1 моль сульфата магния в этом кристаллогидрате?

107. Чему равно значение молярной массы кристаллогидрата хлорида кальция, если при прокаливании этого вещества массой 73 г теряется вода массой 36 г?

108. Чему равно значение молярной массы кристаллогидрата сульфата алюминия, массовая доля кристаллизационной воды в котором равна 48,6%?

109. Чему равно значение молярной массы кристаллогидрата хлорида бария, если после прокаливания этого вещества массой 73,2 г масса соли уменьшается на 10,8 г?

110. Чему равна масса хлорида кальция в граммах, содержащего столько же хлора, сколько его содержится в бертолетовой соли KClO_3 количеством 2 моль?

111. Чему равно значение молярной массы кристаллогидрата ацетата калия, если в определенной порции этого вещества содержится $3,612 \cdot 10^{23}$ атомов углерода и $1,9866 \cdot 10^{24}$ атомов водорода?

112. Найдите простейшую формулу органического соединения, которое имеет следующий количественный состав:

$$\omega(\text{H}) : \omega(\text{C}) : \omega(\text{O}) = 6,67 : 40,03 : 53,30.$$

Чему равно общее число атомов в молекуле этого соединения?

113. В какой массе сульфата натрия в граммах содержится 12 моль атомов кислорода?

1.5. Ответы к комплексным заданиям

для тестирования знаний по теме «Первоначальные понятия химии»

Вариант № 1

Задание 1. Ответ 3. Простыми веществами, то есть веществами, состоящими из атомов только одного элемента, являются: железо, сера и графит.

Задание 2. Ответ 4.

Задание 3. Ответ 71. $\text{Mg}(\text{Cl}_2) = 2\text{Ar}(\text{Cl}) = 2 \cdot 35,5 = 71$.

Задание 4. Ответ 1. Количество вещества, определяемое по формуле:

$$\nu = m/M,$$

при одинаковой массе вещества будет тем больше, чем меньше значение молярной массы вещества. Меньшее значение имеет молярная масса водорода.

Задание 5. Ответ 3. Сплав массой 100 г содержит 60 г меди и 40 г. цинка. Найдем количества каждого вещества в молях, содержащегося в указанных массах веществ:

$$\nu(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 60/64 = 0,938,$$

$$\nu(\text{Zn}) = m(\text{Zn}) / M(\text{Zn}) = 40/65 = 0,615,$$

$$\text{откуда } \nu(\text{Cu}) / \nu(\text{Zn}) = 1,525.$$

Вариант № 2

Задание 1. Ответ 2.

Задание 2. Ответ 3. Среди приведенных веществ металлами являются: магний, кальций, олово.

Задание 3. Ответ 233. Относительная молекулярная масса определится как сумма относительных атомных масс:

$$Mr(\text{BaSO}_4) = Ar(\text{Ba}) + Ar(\text{S}) + 4Ar(\text{O}) = 137 + 32 + 4 \cdot 16 = 233.$$

Задание 4. Ответ 1.

Атомная единица массы – 1/12 часть массы атома соответствующего изотопа углерода, то есть а.е.м. = $1/12 \cdot 1,99 \cdot 10^{-24}$ г. = $1,66 \cdot 10^{-23}$ г.

Задание 5. Ответ 4. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Зная качественный состав вещества, обозначим его формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Учитывая, что число молей атомов равно $\nu = m/M$, разделив значение массы каждого элемента на величину его молярной массы, перейдем от отношения масс к отношению количеств вещества (моль атомов) или отношению атомов в молекуле:

$$x : y : z = \nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} =$$

$$\frac{18}{12} : \frac{3}{1} : \frac{8}{16} = 1,5 : 3 : 0,5, \text{ или, переходя к целым числам,}$$

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = 3 : 6 : 1.$$

Простейшая формула вещества $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Вариант № 3

Задание 1. Ответ 4. Веществами (или смесями различных веществ) являются вода, сахар, бензин и железо.

Задание 2. Ответ 4. Признаками химических реакций, из числа приведенных, являются: образование осадка, выделение газообразного вещества, изменение окраски, появление запаха.

Задание 3. Ответ 1. Учитывая, что в состав 1 молекулы CH_3COOH входят 4 атома элемента водорода, 2 атома элемента углерода и 2 атома элемента кислорода, имеющие массы $2\text{Ar}(\text{C})$, $4\text{Ar}(\text{H})$ и $2\text{Ar}(\text{O})$, то есть отношение масс:

$$m(\text{H}) : m(\text{C}) : m(\text{O}) = 4 : 24 : 32, \text{ или } m(\text{H}) : m(\text{C}) : m(\text{O}) = 1 : 6 : 8.$$

Задание 4. Ответ 1.

$1,63 \cdot 10^{23}$. Учитывая, что 1 моль молекул серной кислоты ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) имеют массу, равную молярной массе $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$, составим пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} & - 98 \text{ г,} \\ 10 \text{ молекул} & - x \text{ г;} \\ x = 98 \cdot 10 / 6,02 \cdot 10^{23} & = 1,63 \cdot 10^{-21}. \end{array}$$

Задание 5. Ответ 1. 91,4%.

Найдем значение относительной молекулярной массы H_2S :

$$Mr(\text{H}_2\text{S}) = 2\text{Ar}(\text{H}) + \text{Ar}(\text{S}) = 2 + 32 = 34.$$

Моль молекул сероводорода имеет массу 34 г. В одном моль молекул сероводорода содержится моль атомов серы и два моль атомов водорода. Относительная атомная масса серы $\text{Ar}(\text{S}) = 32$, а масса одного моль атомов серы равна 32 г. Массовая доля серы в сероводороде равна:

$$\omega = \frac{m(\text{S})}{m(\text{H}_2\text{S})} \cdot 100\% = 32/34 \cdot 100\% = 0,941 \cdot 100\% = 94,1\%.$$

Глава 2

Важнейшие классы неорганических соединений

2.1. Основные положения

Классификация веществ предусматривает объединение разнообразных и многочисленных соединений в определенные группы или классы, обладающие сходными свойствами.

Научные, научно-технические и учебные химические издания все шире используют *международную номенклатуру*, разработанную Международным союзом теоретической и практической химии (IUPAC). В технической литературе, лабораторной и заводской практике часто применяют бессистемные, *тривиальные* названия, например, сода, едкий натр, медный купорос, соляная кислота, олеум (см. табл. 13 приложения).

Кроме того, в ряде случаев возникает необходимость дать *минералогическое название* вещества (см. табл. 13 приложения).

Все вещества, встречающиеся в природе, можно подразделить на *индивидуальные химические вещества* (чистые вещества), которые состоят из частиц одного вида и *смеси веществ*, состоящие из разнородных частиц.

Индивидуальные химические вещества подразделяются, в свою очередь, на *простые* и *сложные*.



Рис. 2.1. Схема классификации химических веществ.

Простых веществ, с учетом аллотропных модификаций элементов, в настоящее время известно около 500. В свою очередь, простые вещества подразделяются на *металлы* и *неметаллы*.

К неметаллам относятся:

благородные газы:

символ элемента:

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ra

галогены:

F, Cl, Br, I, At

халькогены,

O, S, Se, Te, кроме Po

а также:

азот, фосфор, мышьяк,

N, P, As

углерод, кремний, бор, водород

C, Si, B, H

Остальные элементы относятся к металлам.

Сложные вещества подразделяются на **органические** и **неорганические**.

Органическими считаются соединения, в состав которых входит элемент углерод.

Такие простейшие соединения углерода, как его оксиды, угольная кислота и ее соли и некоторые другие, рассматривают среди неорганических соединений, так как по составу и свойствам они очень близки к ним.

Согласно другому, широко используемому определению, **органические соединения – это углеводороды и их разнообразные производные.**

Сложные неорганические вещества, в свою очередь, подразделяются на следующие основные классы: **оксиды, основания, кислоты и соли.**

Основания и кислородсодержащие кислоты можно рассматривать как один класс – **гидроксиды.**

Ряд сложных неорганических соединений рассматривается как **не основные классы неорганических соединений.**

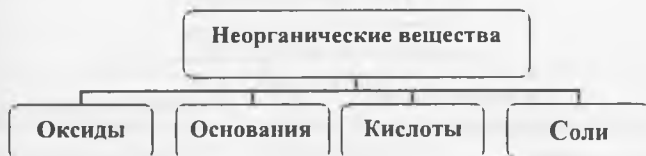


Рис. 2.2. Схема классификации неорганических веществ.

2.1.1. Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород со степенью окисления –2.

Примером оксидов могут служить соединения:



Большинство элементов периодической системы образуют соединения с кислородом, являющиеся оксидами.

Классификация оксидов

Оксиды подразделяются на **солеобразующие** и **несолеобразующие** (безразличные).

Солеобразующими называют такие оксиды, которые в результате химических реакций способны образовывать соли.

Несолеобразующие оксиды такой способностью не обладают. Примером несолеобразующих оксидов могут служить следующие вещества: CO, SiO, N₂O, NO.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на **основные**, **кислотные** и **амфотерные**.

Основными оксидами называются такие оксиды, которым в качестве гидратов (продуктов присоединения воды) соответствуют основания.

Например:



Основные оксиды образуются металлами при проявлении ими невысокой валентности (обычно I или II).

Формула основного оксида	Соответствующая гидратная форма (основание)
Na ₂ O	NaOH
BaO	Ba(OH) ₂
CaO	Ca(OH) ₂
FeO	Fe(OH) ₂

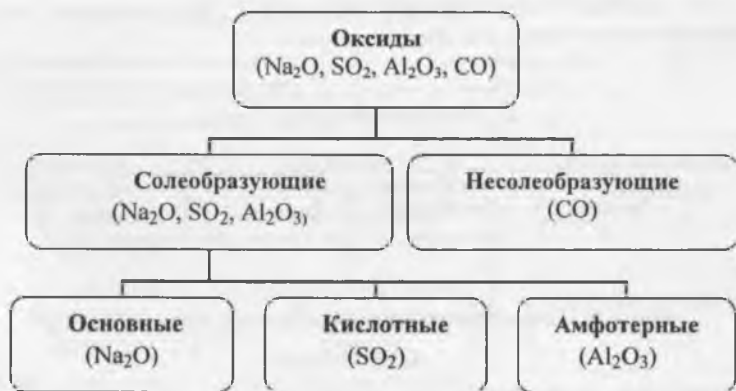


Рис. 2.3. Схема классификации оксидов

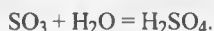
Оксиды таких металлов, как Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ca, Sr, Ba непосредственно взаимодействуют с водой с образованием *растворимых в воде оснований* – щелочей.

Другие основные оксиды непосредственно с водой не взаимодействуют, а соответствующие им основания получают из солей (косвенным путем).

Кислотными оксидами называются такие, которым в качестве гидратов соответствуют кислоты.

Кислотные оксиды называют также ангидридами кислот.

Например, SO_3 — кислотный оксид, так как ему в качестве гидрата соответствует серная кислота.



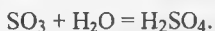
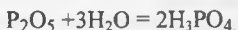
Формула кислотного оксида	Соответствующая гидратная форма (кислота)
SO_2	H_2SO_3
SO_3	H_2SO_4
P_2O_5	H_2PO_4
CrO_3	H_2CrO_4
Mn_2O_7	HMnO_4
V_2O_5	HVO_3

Кислотные оксиды образуются при окислении неметаллов и металлов, если последние имеют в полученном оксиде высокое значение валентности.

Например, оксид марганца (VII) — кислотный оксид, так как это оксид металла с высокой валентностью — (VII). В качестве гидрата этому оксиду будет соответствовать кислота HMnO_4 (марганцевая).

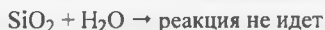
Большинство кислотных оксидов могут непосредственно взаимодействовать с водой и при этом образовывать кислоты.

Например:



Некоторые оксиды непосредственно с водой не взаимодействуют. Такого типа оксиды сами могут быть получены из кислот.

Например:



Это подтверждает названия кислотных оксидов — ангидриды, то есть «не содержащие воду». Одно из названий SiO_2 — ангидрид кремниевой кислоты.

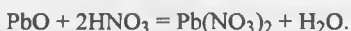
Амфотерные оксиды представляют собой оксиды, которые в зависимости от условий проявляют свойства как основных (в кислой среде), так и кислотных (в щелочной среде) оксидов.

К амфотерным оксидам относятся оксиды некоторых металлов.

Например:

BeO , Al_2O_3 , PbO , SnO , ZnO , PbO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 .

При реакциях с кислотами амфотерные оксиды проявляют свойства основных оксидов:



При реакциях со щелочами амфотерные оксиды проявляют свойства кислотных оксидов:



Амфотерные оксиды с водой непосредственно не взаимодействуют, следовательно, их гидратные формы получают косвенно – из солей.

Несолеобразующие (безразличные) оксиды – небольшая группа оксидов, которые не вступают в химические реакции с образованием солей.

К несолеобразующим оксидам относятся, например, CO , N_2O , NO , SiO .

Номенклатура оксидов

Названия оксидов по международной номенклатуре начинаются со слова «оксид», затем называется элемент, образующий данный оксид, и в скобках, с помощью римской цифры, указывается валентность элемента. Если элемент имеет постоянную валентность, то ее можно не указывать.

Например:

Mn_2O_7 – оксид марганца (VII),

P_2O_5 – оксид фосфора (V),

Na_2O – оксид натрия.

В научно-технической и научно-популярной литературе можно встретить и *тривиальные* (исторически сложившиеся) названия оксидов.

Например:

N_2O – веселящий газ,

Al_2O_3 – глинозём,

SiO_2 – кремнезём,

SO_2 – сернистый газ,

CO_2 (тв.) – сухой лёд,

CO_2 – углекислый газ,

CO – угарный газ,

CaO – негашеная известь.

Графическое изображение формул оксидов

Для того, чтобы изобразить графическую формулу оксида, необходимо помнить, что:

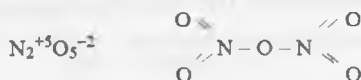
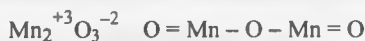
1. Кислород в оксидах проявляет постоянную степень окисления -2 , а элементы, образующие оксиды, имеют положительные степени окисления от $+1$ до $+8$.

2. Если в молекулу оксида входит не один, а несколько атомов элемента, то они будут соединяться в молекулу через атом кислорода.

3. Каждая черточка в графическом изображении символизирует единицу

связи.

Например:



Физические свойства оксидов

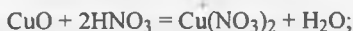
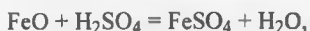
По агрегатному состоянию оксиды бывают газообразными (*например, CO₂, SO₂*), жидкими (*например, N₂O₄, Cl₂O₇, Mn₂O₇*) и твердыми (все основные и амфотерные оксиды, а также ряд кислотных оксидов, *например, P₂O₅, SiO₂*).

Химические свойства оксидов

1. Основные оксиды взаимодействуют:

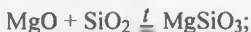
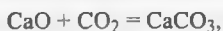
а) с кислотами. Продуктами этих реакций будут соль и вода.

Например:



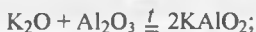
б) с кислотными оксидами. При этом образуются соли.

Например:



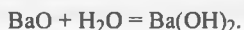
в) с амфотерными оксидами. Продуктом реакции являются соответствующие соли.

Например:



г) некоторые основные оксиды способны взаимодействовать с водой. В воде растворяются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, образуя щелочи (растворимые в воде основания).

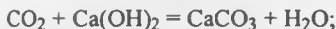
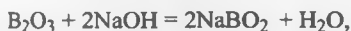
Например:



2. Кислотные оксиды взаимодействуют:

а) с основаниями. Продуктами реакции будут соль и вода.

Например:



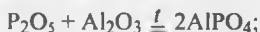
б) с основными оксидами. При этом образуются соответствующие соли.

Например:



в) с амфотерными оксидами. Продуктом реакции является соль.

Например:



г) некоторые основные оксиды способны взаимодействовать с водой.

Большинство кислотных оксидов растворимы в воде, при этом образуются соответствующие кислоты.

Например:



3. Амфотерные оксиды взаимодействуют:

а) со щелочами, образуя при сплавлении соответствующую соль и воду.

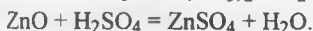
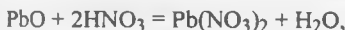
Например:



В этом случае амфотерные оксиды ведут себя как кислотные;

б) с кислотами, образуя и соль и воду.

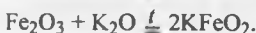
Например:



В этом случае амфотерные оксиды ведут себя как основные оксиды;

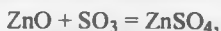
в) с основными оксидами, образуя соли.

Например:



В данном случае амфотерные оксиды ведут себя как кислотные оксиды;

г) с кислотными оксидами, образуя соли.



В данном случае амфотерные оксиды ведут себя как основные оксиды;
д) амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют.

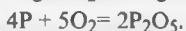
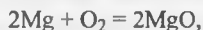


Способы получения оксидов

Оксиды можно получить:

1. Окислением простых веществ кислородом (сжигание простых веществ).

Например:

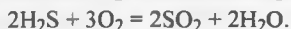
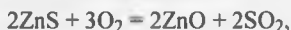


Метод неприменим для получения оксидов щелочных металлов, т.к. при окислении щелочные металлы обычно дают не оксиды, а пероксиды (Na_2O_2 , K_2O_2).

Не окисляются кислородом воздуха благородные металлы, например, Au, Ag, Pt.

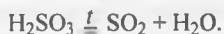
2. Окислением сложных веществ (солей некоторых кислот и водородных соединений неметаллов).

Например:



3. Разложением при нагревании гидроксидов (оснований и кислородсодержащих кислот).

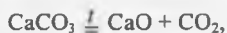
Например:



Нельзя пользоваться этим методом для получения оксидов щелочных металлов, так как разложение щелочей происходит при слишком высоких температурах.

4. Разложением некоторых солей кислородсодержащих кислот.

Например:



Следует иметь в виду, что соли щелочных металлов не разлагаются при нагревании с образованием оксидов.

Области применения оксидов

Ряд природных минералов (см. табл. 13 приложения) представляют собой оксиды и используются как рудное сырье для получения соответствующих металлов.

Например:

Боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
Гематит	Fe_2O_3 ;
Пиролюзит	MnO_2 ;
Магнетит	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;
Рутил	TiO_2 .

Минерал корунд (Al_2O_3) обладающий большой твердостью, используют как абразивный материал. Его прозрачные, окрашенные в красный и синий цвет кристаллы представляют собой драгоценные камни – рубин и сапфир.

Негашеная известь (CaO), получаемая обжигом природного минерала известняка (CaCO_3), находит широкое применение в строительстве, сельском хозяйстве и используется как реагент для буровых растворов.

Оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) используются при бурении нефтяных и газовых скважин в качестве утяжелителей и реагентов-нейтрализаторов сероводорода.

Оксид кремния (IV) (SiO_2) в виде кварцевого песка широко используется для производства стекла, цемента и эмалей, для пескоструйной обработки поверхности металлов, для гидропескоструйной перфорации и при гидроразрыве в нефтяных и газовых скважинах. В виде мельчайших сферических частиц (аэрозоля) находит применение в качестве эффективного пеногасителя буровых растворов и наполнителя при производстве резинотехнических изделий (белая резина).

Ряд оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CuO , NO и др.) используются в качестве катализаторов в современных химических производствах.

Являющийся одним из главных продуктов сгорания угля, нефти и нефтепродуктов углекислый газ (CO_2) при закачке в продуктивные пласты способствует повышению их нефтеотдачи. Используется CO_2 также для заполнения огнетушителей, газирования напитков и для других целей.

Образующиеся при нарушении режимов сгорания топлива (NO , CO) или при сгорании сернистого топлива (SO_2) оксиды являются продуктами загрязняющими атмосферу. Современное производство, а также транспорт предусматривают строгий контроль за содержанием таких оксидов и их нейтрализацию.

Оксиды азота (NO , NO_2) и серы (SO_2 , SO_3) являются промежуточными продуктами в крупнотоннажных производствах азотной (HNO_3) и серной (H_2SO_4) кислот.

Оксиды хрома (Cr_2O_3) и свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ – сурик) используются для производства антикоррозионных красочных составов.

2.1.2. Основания

Основаниями называются химические вещества, распадающиеся (диссоциирующие) в водном растворе (или в расплаве) на положительно

заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы гидроксила (определение Аррениуса).

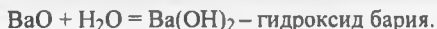
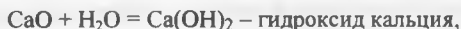
Например:



гидроксид натрия катион натрия гидроксид-ион

Основаниями являются сложные вещества, образующиеся при гидратации основных оксидов.

Например:



Классификация оснований

По растворимости в воде все основания можно подразделить на растворимые в воде и нерастворимые.

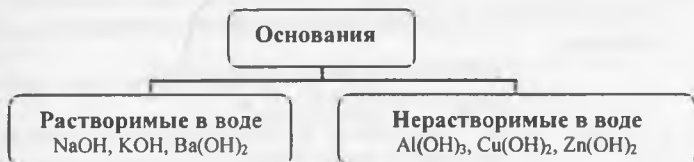


Рис. 2.4. Классификация оснований.

Основания, растворимые в воде, называются щелочами (см. таблицу 6 приложения).

Большинство оснований в воде нерастворимы.

Основания различаются по кислотности. Они бывают однокислотными и многокислотными.

Кислотность оснований определяется количеством гидроксильных групп, которые могут быть замещены на кислотные остатки.

Однокислотные основания образуются от одновалентных металлов, а многокислотные основания — от поливалентных металлов.

Например:

LiOH — однокислотное основание,

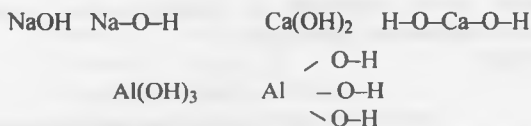
Ca(OH)_2 — двухкислотное основание,

Al(OH)_3 — трехкислотное основание и т.д.

Графическое изображение формул оснований

При графическом изображении формул оснований следует иметь в виду, что число гидроксильных групп определяется валентностью металла и что атом водорода связан с металлом через атом кислорода:

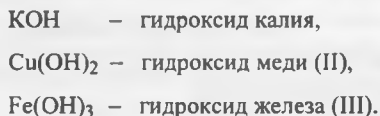
Например:



Номенклатура оснований

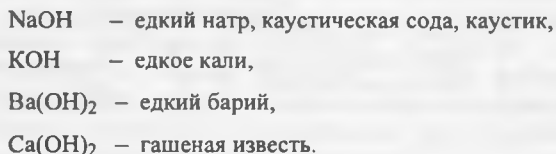
По международной номенклатуре названия оснований складываются из слова «*гидроксид*», *названия металла* и, если металл проявляет переменную валентность, то в скобках указывается *его валентность*.

Например:



Для ряда оснований используются *тривиальные названия*.

Например:

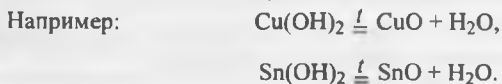


Химические свойства оснований

Растворы щелочей — мыльные на ощупь и меняют окраску индикаторов:

- фиолетовый раствор лакмуса — в синий цвет,
- бесцветный раствор фенолфталеина — в малиновый цвет.

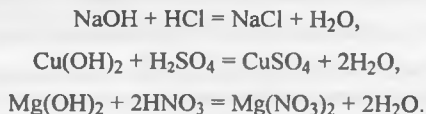
1. Большинство малорастворимых оснований при нагревании легко разлагаются на оксид и воду.



Основания щелочных металлов термически устойчивы. Так, гидроксид натрия NaOH кипит при $t = 1400^\circ\text{C}$ без разложения.

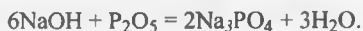
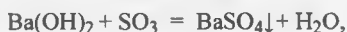
2. Основания взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), образуя соль и воду.

Например:



3. Основания взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соль и воду.

Например:

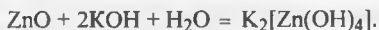


4. Растворимые в воде основания (щелочи) взаимодействуют с амфотерными оксидами, образуя при сплавлении соответствующие соли.

Например:



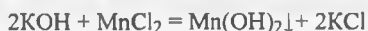
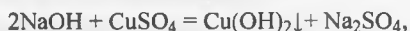
При взаимодействии амфотерных оксидов с концентрированными растворами щелочей образуются гидроксокомплексы.



тетрагидроксоцинкат калия

5. Щелочи взаимодействуют с растворами солей, образуя новое основание и новую соль.

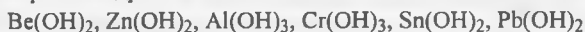
Например:



Амфотерные гидроксиды

Амфотерными называются такие гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют свойства либо оснований, либо кислот.

К амфотерным гидроксидам относятся:

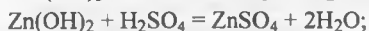
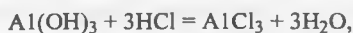


и некоторые другие.

Амфотерные гидроксиды реагируют:

а) с кислотами, образуя соль и воду.

Например:



б) с кислотными оксидами, образуя соль и воду.

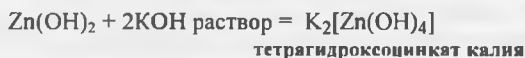
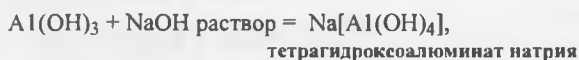


В этих реакциях амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований.
в) с основаниями, при сплавлении твердых веществ образуются соли.
Например:



В этих реакциях амфотерные гидроксиды проявляют свойства кислот.
В реакциях с водными растворами щелочей образуются соответствующие комплексные соединения.

Например:



г) с основными оксидами, образуя соль и воду.

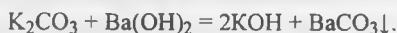


В этой реакции амфотерный гидроксид проявляет кислотные свойства.
Реакция протекает при сплавлении реагентов.

Способы получения оснований

1. Общим способом получения оснований является реакция обмена раствора соли с раствором щелочи. При взаимодействии образуется новое основание и новая соль.

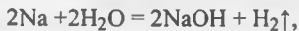
Например:



Этим методом могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания.

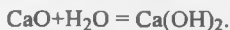
2. Щелочи можно получить взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой.

Например:



3. Щелочи могут быть получены также взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой.

Например:



4. В технике щелочи получают электролизом растворов солей (например, хлоридов).

Например:



Области применения оснований

Гидроксиды натрия и калия (NaOH и KOH) используются для очистки нефтепродуктов, для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, применяются в текстильной и кожевенной промышленности и др. Щелочи входят в состав растворов для химического обезжиривания поверхностей черных и некоторых цветных металлов перед нанесением защитных и декоративных покрытий.

Гидроксиды калия, кальция, бария применяются в нефтяной промышленности для приготовления ингибированных буровых растворов, позволяющих разбуривать неустойчивые горные породы. Закачка в пласт растворов щелочей способствует повышению нефтеотдачи продуктивных пластов.

Гидроксиды железа (III), кальция и натрия используются в качестве реагентов для очистки газов от сероводорода.

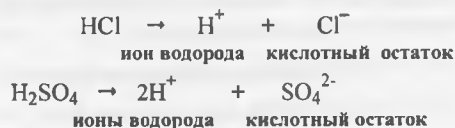
Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ применяется в качестве ингибитора коррозии металлов под действием морской воды, а также в качестве реагента для устранения жесткости воды и очистки мазута, идущего на приготовление смазочных масел.

Гидроксиды алюминия и железа (III) используются в качестве флокулянтов для очистки воды, а также для приготовления буровых растворов.

2.1.3. Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, распадающиеся в водном растворе (или расплаве) на положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка (определение Аррениуса).

Например:



Классификация кислот

1. Все кислоты по основности можно подразделить на *одноосновные* и *многоосновные*.

Основность кислот *определяется количеством атомов водорода в молекуле кислоты, которые могут замещаться на атомы металлов с образованием соли.*

Одноосновные кислоты

Например:

- HCl — хлороводородная (соляная кислота),
- HI — йодоводородная кислота,
- HBr — бромоводородная кислота,
- HNO_3 — азотная кислота,
- HCN — циановодородная (синильная) кислота,
- HPO_3 — метафосфорная кислота,
- HNO_2 — азотистая кислота и др.

Многоосновные кислоты:

а) двухосновные:

например:

- H_2S — сероводородная кислота,
- H_2SO_4 — серная кислота,
- H_2SO_3 — сернистая кислота,
- H_2CO_3 — угольная кислота,
- H_3PO_3 (H_2HPO_3) — фосфористая кислота.

в) трехосновные:

например:

- H_3PO_4 — ортофосфорная кислота,
- H_3AsO_4 — ортомышьяковая кислота и др.

2. По наличию в составе молекулы кислоты кислорода все кислоты подразделяются на *бескислородные* и *кислородсодержащие (оксокислоты)*.

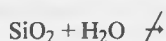
Бескислородные кислоты (как говорит само название) *не содержат в своем составе кислорода.*

Кислородсодержащие кислоты *представляют собой гидраты кислотных оксидов (ангидридов кислот):*

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ — сернистая кислота,
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ — угольная кислота,
- $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ — ортофосфорная кислота.

Некоторые кислотные оксиды непосредственно с водой не взаимодействуют, но соответствующие им гидраты, полученные другим способом, представляют собой кислородсодержащие кислоты.

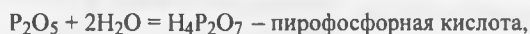
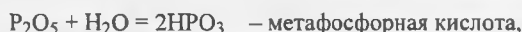
Например:



Данная реакция не идет, но в качестве гидрата оксиду кремния (IV) соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3 , которую можно получить косвенным путем.

3. В зависимости от количества молекул воды, присоединенных одной молекулой кислотного оксида (ангидрида), кислородсодержащие кислоты можно подразделить на мета-, пиро- и орто- формы.

Например:



Если кислота имеет две формы, то менее богатая водой форма — это метаформа кислоты, более богатая водой форма — ортоформа кислоты.

Например:



Номенклатура кислот

Водные растворы галогеноводородов, а также водородных соединений серы, селена, теллура и некоторые другие рассматривают как *бескислородные кислоты*.

Названия бескислородных кислот образуются от названия неметалла с прибавлением слова *водородная*:

Например:



Традиционные названия кислородсодержащих кислот и их кислотных остатков представлены в табл. 2.1, 2.2.

Таблица 2.1.

Традиционные названия некоторых кислородсодержащих кислот.

Формула	Название
H_3AsO_4	Ортомышьяковая кислота
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая кислота
$HAsO_3$	Метамышьяковая кислота
H_3BO_3	Ортоборная кислота
HBO_2	Метаборная кислота

Таблица 2.1.(продолжение).

Традиционные названия некоторых кислородсодержащих кислот.

Формула	Название
$HBrO_4$	Бромная кислота
$HBrO_3$	Бромноватая кислота
$HBrO$	Бромноватистая кислота
H_2CO_3	Угольная кислота
$HClO_4$	Хлорная кислота
$HClO_3$	Хлорноватая кислота
$HClO_2$	Хлористая кислота
$HClO$	Хлорноватистая кислота
$HMnO_4$	Марганцовая кислота
H_2MnO_4	Марганцовистая кислота
HNO_3	Азотная кислота
HNO_2	Азотистая кислота
H_3PO_4	Фосфорная кислота
H_3PO_3	Ортофосфористая кислота
$H_4P_2O_7$	Дифосфорная (пирофосфорная) кислота
H_2SO_4	Серная кислота
$H_2S_2O_7$	Дисерная кислота
H_2SO_3	Сернистая кислота
H_2SiO_3	Кремниевая кислота
H_2CrO_4	Хромовая кислота
$H_2Cr_2O_7$	Двуххромовая кислота
CH_3COOH	Уксусная кислота

Традиционные названия кислородсодержащих кислот образуются в зависимости от названия элемента, образующего кислоту (кислотообразующего элемента),

с учетом степени его окисления. Если кислотообразующий элемент имеет высшую (совпадающую с номером группы в периодической системе элементов) или любую единственную степень окисления, то название кислоты складывается из названия элемента с добавлением следующих суффиксов: *-н-, -ов-* или *-ев-*.

Например:

$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – серная кислота,

$\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$ – марганцовая кислота,

$\text{H}_2\text{Ge}^{+4}\text{O}_3$ – германиевая кислота.

Таблица 2.2.

Традиционные названия некоторых кислот и их кислотных остатков.

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HNO_2	Азотистая	NO_2^-	Нитрит
HNO_3	Азотная	NO_3^-	Нитрат
HBr	Бромоводородная	Br^-	Бромид
HI	Йодоводородная	I^{1-}	Иодид
HF	Фтороводородная	F^{1-}	Фторид
H_2SiO_3	Кремниевая	SiO_3^{2-} HSiO_3^-	Силикат, гидросиликат
HMnO_4	Марганцовая	MnO_4^-	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	MnO_4^{2-}	Манганат
H_2SO_4	Серная	SO_4^{2-} HSO_4^-	Сульфат, гидросульфат
H_2SO_3	Сернистая	SO_3^{2-} HSO_3^-	Сульфит, гидросульфит
H_2S	Сероводородная	S^{2-} HS^-	Сульфид, гидросульфид
H_2CO_3	Угольная	CO_3^{2-} HCO_3^-	Карбонат, гидрокарбонат
CH_3COOH	Уксусная	CH_3COO^-	Ацетат
H_3PO_4	Ортофосфорная	PO_4^{3-} HPO_4^{2-} H_2PO_4^-	Ортофосфат, гидрофосфат,

			дигидрофосфат
HPO_3	Метафосфорная	PO_3^-	Метафосфат
H_3PO_3 (H_2HPO_3)	Ортофосфористая	HPO_3^{2-}	Фосфит
H_3PO_2 (HH_2PO_2)	Фосфорноватистая	H_2PO_2^-	Гипофосфит
HCl	Хлороводородная	Cl^-	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит

Таблица 2.2, продолжение.

Традиционные названия некоторых кислот и их кислотных остатков.

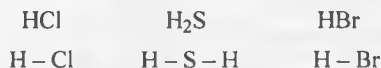
Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HClO_2	Хлористая	ClO_2^-	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	ClO_2	Хлорат
HClO_4	Хлорная	ClO_2	Перхлорат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{*)}$	Двухромовая	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Бихромат

^{*)} Кислоты в свободном виде не известны.

Графическое изображение формул кислот

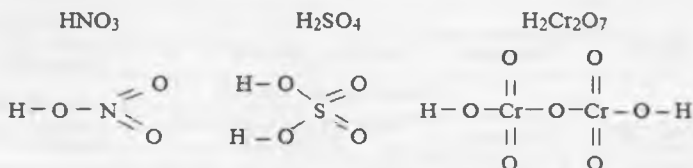
В *бескислородных* кислотах атомы водорода непосредственно связаны с атомом неметалла.

Например:



В *кислородсодержащих кислотах* атомы водорода, определяющие *основность* кислоты, связаны с атомом кислотообразующего элемента через атом кислорода. Атомы кислорода, не связанные с водородом, соединены с атомом кислотообразующего элемента кратными связями или же образуют кислородные мостики.

Например:



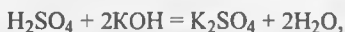
Физические свойства кислот

Большинство кислот представляют собой жидкости (H_2SO_4 , HNO_3 и др.) или твердые вещества (H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_3BO_3). Растворимые в воде кислоты придают раствору кислый вкус (за счет свободных ионов водорода), разъедают растительные и животные ткани, *окрашивают индикаторы (лакмус, метилоранж и метилрот) в красный цвет.*

Химические свойства кислот

1. Кислоты взаимодействуют с основаниями (реакция нейтрализации), образуя соль и воду.

Например:



2. Кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами, образуя соль и воду.

Например:



3. Кислоты могут взаимодействовать с солями более слабых или более летучих кислот, образуя новую соль и новую кислоту.

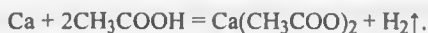
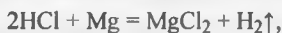
Например:



В первой реакции сильная хлороводородная кислота (HCl) вытесняет более слабую угольную кислоту (H_2CO_3), а во второй реакции сильная и нелетучая серная кислота (H_2SO_4) вытесняет тоже сильную, но более летучую хлороводородную кислоту.

4. Кислоты реагируют с активными металлами с образованием соли и водорода.

Например:



Так реакции будут протекать с любой растворимой в воде и не проявляющей специфического окислительного действия кислотой.

При реакциях металлов с кислотами – окислителями, например, H_2SO_4 (концентрированный раствор) или HNO_3 (раствор любой концентрации), водород практически не выделяется.

Например:



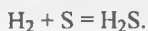
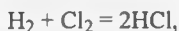


Такие реакции специфичны и рассматриваются в теме «Окислительно-восстановительные реакции» (см. главу 10).

Способы получения кислот

1. Бескислородные кислоты могут быть получены непосредственным синтезом из элементов, с последующим растворением полученного соединения в воде.

Например:



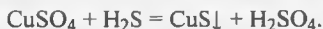
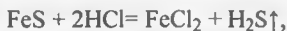
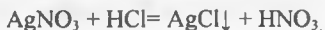
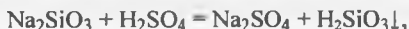
2. Кислородсодержащие кислоты могут быть получены взаимодействием некоторых кислотных оксидов (ангидридов кислот) с водой.

Например:



3. Как бескислородные, так и кислородсодержащие кислоты можно получить по реакции обмена между солями и кислотами.

Например:



Области применения кислот

Азотная (HNO_3) кислота широко используется для производства удобрений, красителей, лаков, пластмасс, лекарственных и взрывчатых веществ, а также химических волокон.

Серная кислота (H_2SO_4) расходуется в больших количествах для производства минеральных удобрений, красителей, химических волокон, пластмасс, лекарственных веществ. Используется для извлечения металлов из руд, заполнения кислотных аккумуляторов. Находит применение в нефтяной промышленности для очистки нефтепродуктов.

Фосфорная кислота используется в составах для обезжиривания металлических поверхностей перед нанесением защитного покрытия, входит в состав композиций для преобразования ржавчины перед покраской, применяется для защиты от коррозии трубопроводов, прокачивающих морскую воду.

Соляная кислота широко применяется в нефтяной промышленности для

обработки призабойных зон скважин с целью увеличения нефтеотдачи пластов, используется в составах травильных растворов для удаления ржавчины и отложений в трубопроводах и скважинах, а также как отвердитель фенол-формальдегидных смол.

2.1.4. Соли

Солями называются сложные вещества, распающиеся в водном растворе (или расплаве) на положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка:

Например:



Классификация солей

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания и кислоты, то есть как продукт замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атом металла либо как продукт замещения гидроксильных групп в молекуле основания на соответствующие кислотные остатки.

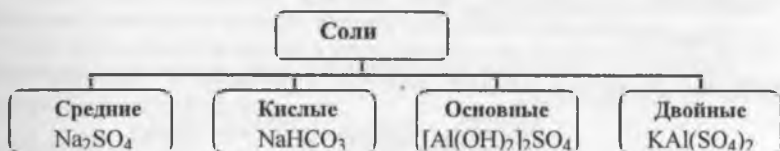
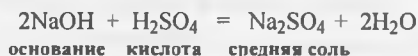


Рис. 2.5. Схема классификации солей

В зависимости от состава различают следующие типы солей: **средние, кислые, основные и двойные.**

Средние соли можно рассматривать, как продукт полного замещения атомов водорода, определяющих основность кислоты, атомами металла.

Например:



Кислые соли (гидросоли) представляют собой продукты неполного замещения атомов водорода, определяющих основность кислоты, атомами металла.

Кислые соли – продукт неполной нейтрализации многоосновных кислот основаниями.

От двухосновных кислот (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S и т.д.) можно получить только один тип кислых солей – **однозамещенные** (атом металла замещает только один атом водорода кислоты).

Например:

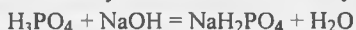
Серная кислота при неполной нейтрализации гидроксидом натрия образует одну кислую соль – NaHSO_4 .



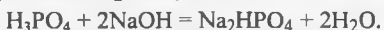
От трехосновных кислот можно получить уже два типа кислых солей: *однозамещенные и двухзамещенные*.

Например,

При неполной нейтрализации ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) гидроксидом натрия можно получить и однозамещенную соль NaH_2PO_4 :



и двухзамещенную соль Na_2HPO_4 :



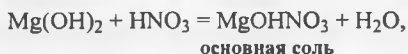
Основные соли (гидроксосоли) можно рассматривать как продукт неполного замещения гидроксильных групп основания или амфотерного гидроксида на кислотные остатки.

Основные соли — продукт неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой.

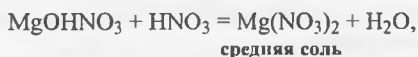
Основные соли могут образовывать только многокислотные основания, причем двухкислотные основания образуют только один тип основных солей, а трехкислотные — два.

Например:

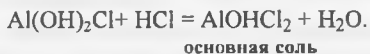
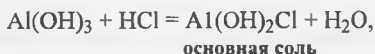
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ — двухкислотное основание при неполной нейтрализации образует основную соль



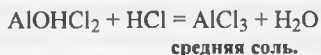
а при дальнейшей нейтрализации образуется средняя соль:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ — трехкислотное основание образует при неполной нейтрализации две основные соли:



При дальнейшей (полной) нейтрализации образуется средняя соль:



Двойные соли можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода многоосновной кислоты на атомы разных металлов или как продукт замещения гидроксильных групп многокислотного основания на кислотные остатки разных кислот.

Например:

$KAl(SO_4)_2$ – алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия – калия,
 $KCr(SO_4)_2$ – хромовокалиевые квасцы, сульфат хрома (III) – калия,
 $CaCl_2O$ – хлорная известь, хлорид-гипохлорит кальция.

Номенклатура солей

Названия солей тесно связаны с названиями кислот. Соли многих распространенных кислот (как и сами эти кислоты) имеют укоренившиеся в русском языке традиционные химические названия, которые *образуются из названия кислотного остатка в именительном падеже и названия металла в родительном падеже с указанием степени его окисления в скобках римскими цифрами.*

Например:

Na_2CO_3 – карбонат натрия,
 $FeSO_4$ – сульфат железа (II),
 $Fe_2(SO_4)_3$ – сульфат железа (III).

Традиционные названия кислотных остатков наиболее распространенных кислот приведены в таблице 2.2.

Химические названия кислых солей образуются добавлением к названию соответствующей средней соли приставки «гидро».

Если число атомов водорода в кислотном остатке больше единицы, то это число указывают в названии с помощью числовой приставки. Примеры химических названий кислых солей:

$KHSO_4$ – гидросульфат калия,
 $Ba(HSO_3)_2$ – гидросульфит бария,
 $(NH_4)_2HPO_4$ – гидрофосфат аммония,
 $Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Химические названия основных солей образуются, добавлением к наименованию соответствующей средней соли приставки «гидроксо».

Примеры традиционных названий основных солей:

$FeOHNO_3$ – нитрат гидроксожелеза (II),
 $(CoOH)_2SO_4$ – сульфат гидроксокобальта (II),
 $(CuOH)_2CO_3$ – карбонат гидроксомеди (II),
 $PbOHClO_4$ – перхлорат гидроксосвинца (II).

При выделении некоторых солей из водных растворов, вода может входить в состав образующихся кристаллов. Такие вещества называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Состав кристаллогидратов принято выражать формулами, показывающими количество кристаллизационной воды, содержащиеся в одном моле кристаллогидрата.

Например:

$KAl(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ – кристаллогидрат сульфата калия алюминия, содержащий на 1 моль $KAl(SO_4)_2$ десять моль воды.

Называя кристаллогидраты, следует перед наименованием соответствующей соли с помощью числовых приставок и слова *гидрат* обозначить количество воды (в молях), приходящееся на один моль кристаллогидрата.

Например:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – пентагидрат сульфата меди (II),

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – декагидрат сульфата натрия.

Графическое изображение формул солей

Для того, чтобы изобразить формулу соли графически, следует:

1. Правильно написать эмпирическую формулу этого соединения.
2. Учитывая, что любая соль может быть представлена как продукт нейтрализации соответствующих кислоты и основания, следует изобразить отдельно формулы кислоты и основания, которые образуют данную соль.

Например:

$Ca(HSO_4)_2$ – гидросульфат кальция можно получить при неполной нейтрализации серной кислоты H_2SO_4 гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$.

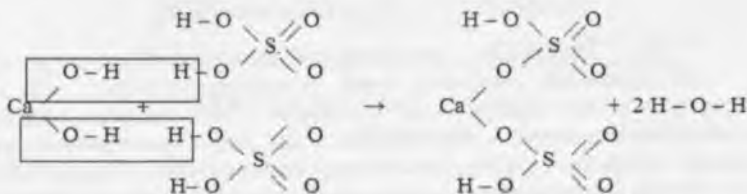
3. Определить, какое количество молекул кислоты и основания требуется для получения молекулы этой соли.

Например:

Для получения молекулы $Ca(HSO_4)_2$ требуется одна молекула основания (один атом кальция) и две молекулы кислоты (два кислотных остатка HSO_4^{-1}).



Далее следует построить графические изображения формул установленного числа молекул основания и кислоты и, мысленно убрав участвующие в реакции нейтрализации и образующие воду анионы гидроксила основания и катионы водорода кислоты, получить графическое изображение формулы соли:



Физические свойства солей

Соли представляют собой твердые кристаллические вещества. По растворимости в воде их можно подразделить на:

- 1) хорошо растворимые,
- 2) мало растворимые,
- 3) практически нерастворимые.

Большинство солей азотной и уксусной кислот, а также солей калия, натрия и аммония – растворимы в воде.

Соли имеют широкий диапазон температур плавления и термического разложения.

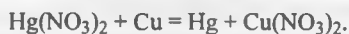
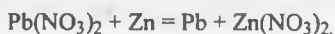
Химические свойства солей

Химические свойства солей характеризуют их отношение к металлам, щелочам, кислотам и солям.

1. Соли в растворах взаимодействуют с более активными металлами.

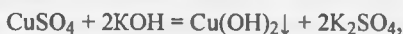
Более активный металл замещает менее активный металл в соли (см. табл.9 приложения).

Например:



2. Растворы солей взаимодействуют со щелочами, при этом получают новое основание и новая соль.

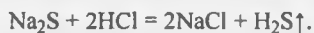
Например:



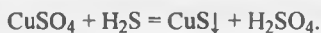
3. Соли реагируют с растворами более сильных или менее летучих кислот, при этом получают новую соль и новую кислоту.

Например:

а) в результате реакции образуется более слабая кислота или более летучая кислота:

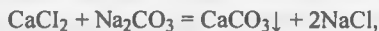
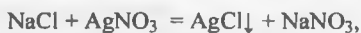


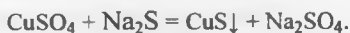
б) возможны и реакции солей сильных кислот с более слабыми кислотами, если в результате реакции образуется малорастворимая соль:



4. Соли в растворах вступают в обменные реакции с другими солями, при этом получают две новые соли.

Например:





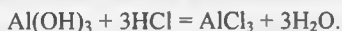
Следует помнить, что *обменные реакции протекают практически до конца, если один из продуктов реакции выделяется из сферы реакции в виде осадка, газа или если при реакции образуется вода или другой слабый электролит.*

Способы получения солей

Известно большое число реакций, приводящих к образованию солей. Приведем наиболее важные из них.

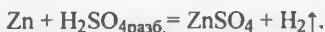
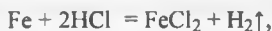
1. Взаимодействие кислот с основаниями (реакция нейтрализации).

Например:



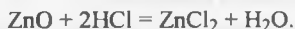
2. Взаимодействие металлов с кислотами.

Например:



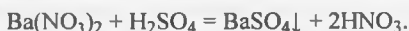
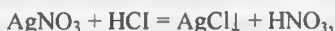
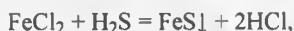
3. Взаимодействие кислот с основными и амфотерными оксидами.

Например:



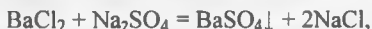
4. Взаимодействие кислот с солями.

Например:



5. Взаимодействие растворов двух различных солей.

Например:



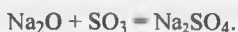
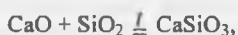
6. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами (щелочей с амфотерными оксидами).

Например:



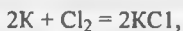
7. Взаимодействие основных оксидов с кислотными оксидами.

Например:



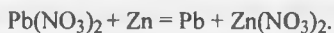
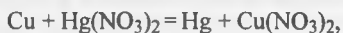
8. Взаимодействие металлов с неметаллами.

Например:



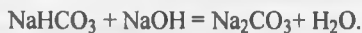
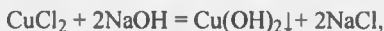
9. Взаимодействие металлов с солями.

Например:



10. Взаимодействие растворов щелочей с растворами солей.

Например:



Применение солей

Ряд солей являются соединениями, необходимыми в значительных количествах для обеспечения жизнедеятельности животных и растительных организмов (соли натрия, калия, кальция, а также соли, содержащие элементы азот и фосфор). Ниже, на примерах отдельных солей, показаны области применения представителей данного класса неорганических соединений, в том числе, в нефтяной промышленности.

NaCl — хлорид натрия (соль пищевая, поваренная соль). О широте использования этой соли говорит тот факт, что ежегодная мировая добыча этого вещества составляет более 200 млн. т.

Эта соль находит широкое применение в пищевой промышленности, служит сырьем для получения хлора, соляной кислоты, гидроксида натрия, кальцинированной соды (Na_2CO_3). Хлорид натрия находит разнообразное применение в нефтяной промышленности, например, как добавка в буровые растворы для повышения плотности, предупреждения образования каверн при бурении скважин, как регулятор сроков схватывания цементных тампонажных составов, для понижения температуры замерзания (антифриз) буровых и цементных растворов.

KCl — хлорид калия. Входит в состав буровых растворов, способствующих сохранению устойчивости стенок скважин в глинистых породах. В значительных количествах хлорид калия используется в сельском хозяйстве в качестве макроудобрения.

Na_2CO_3 — карбонат натрия (сода). Входит в состав смесей для производства стекла, моющих средств. Реагент для увеличения щелочности среды, улучшения качества глин для глинистых буровых растворов.

Используется для устранения жесткости воды при ее подготовке к использованию (например, в котлах), широко используется для очистки природного газа от сероводорода и для производства реагентов для буровых и тампонажных растворов.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия. Компонент буровых растворов, коагулянт для очистки воды от тонкодисперсных взвешенных частиц, компонент вязкоупругих смесей для изоляции зон поглощения в нефтяных и газовых скважинах.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тетраборат натрия (бура). Является эффективным реагентом – замедлителем схватывания цементных растворов, ингибитором термоокислительной деструкции понизителей фильтрации на основе эфиров целлюлозы.

BaSO_4 – сульфат бария (барит, тяжелый шпат). Удельный вес этого вещества $\rho \approx 4,5 \text{ г/см}^3$. Используется в качестве утяжелителя буровых и тампонажных растворов.

Fe_2SO_4 – сульфат железа (II) (железный купорос). Используется для приготовления феррохромлигносульфоната – реагента стабилизатора буровых растворов, компонент высокоэффективных эмульсионных буровых растворов на углеводородной основе.

FeCl_3 – хлорид железа (III). В сочетании со щелочью используется для очистки воды от сероводорода при бурении скважин водой, для закачки в сероводородсодержащие пласты с целью снижения их проницаемости, как добавка к цементам с целью повышения их стойкости к действию сероводорода, для очистки воды от взвешенных частиц.

CaCO_3 – карбонат кальция в виде мела, известняка. Является сырьем для производства негашеной извести CaO и гашеной извести Ca(OH)_2 . Используется в металлургии в качестве флюса. Применяется при бурении нефтяных и газовых скважин в качестве утяжелителя и наполнителя буровых растворов. Карбонат кальция в виде мрамора с определенным размером частиц применяется в качестве расклинивающего агента при гидравлическом разрыве продуктивных пластов с целью повышения нефтеотдачи.

CaSO_4 – сульфат кальция. В виде алебаstra ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) широко используется в строительстве, входит в состав быстротвердеющих вяжущих смесей для изоляции зон поглощений. При добавке к буровым растворам в виде ангидрита (CaSO_4) или гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) придает устойчивость разбуриваемым глинистым породам.

CaCl_2 – хлорид кальция. Используется для приготовления буровых и тампонажных растворов для разбуривания неустойчивых пород, сильно снижает температуру замерзания растворов (антифриз). Применяется для создания растворов высокой плотности, не содержащих твердой фазы, эффективных для вскрытия продуктивных пластов.

Na_2SiO_3 – силикат натрия (растворимое стекло). Используется для

закрепления неустойчивых грунтов, для приготовления быстросхватывающихся смесей при изоляции зон поглощений. Применяется в качестве ингибитора коррозии металлов, компонента некоторых буровых тампонажных и буферных растворов.

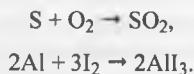
AgNO_3 — нитрат серебра. Используется для химического анализа, в том числе пластовых вод и фильтратов буровых растворов на содержание ионов хлора.

Na_2SO_3 — сульфит натрия. Используется для химического удаления кислорода (деаэрация) из воды в целях борьбы с коррозией при закачке сточных вод. Для ингибирования термоокислительной деструкции защитных реагентов.

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — бихромат натрия. Используется в нефтяной промышленности в качестве высокотемпературного понизителя вязкости буровых растворов, ингибитора коррозии алюминия, для приготовления ряда реагентов.

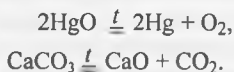
Между представителями различных классов неорганических соединений существует генетическая связь. Так, из простых веществ в результате реакций *соединения* можно получить сложные вещества.

Например:



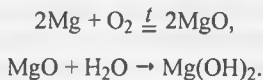
Из сложных веществ в результате реакций *разложения* можно получить простые и другие сложные вещества.

Например:



Соединения одного класса неорганических соединений в результате химических реакций превращаются в соединения другого класса.

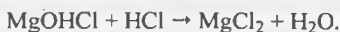
Например, при сжигании металла магния образуется основной оксид MgO , который при взаимодействии с водой образует гидроксид Mg(OH)_2 :



Исходя из гидроксида, при неполной нейтрализации можно получить основную соль.



При дальнейшем добавлении кислоты произойдет полная нейтрализация и основная соль превратится в среднюю соль.



Указанная последовательность превращений может быть представлена следующей схемой:



Рис. 2.6. Генетическая связь между основными классами неорганических соединений

При сжигании неметалла фосфора получается кислотный оксид P_2O_5 , растворяя который в воде можно получить ортофосфорную кислоту H_3PO_4 . Из кислоты можно получить соль этой кислоты, которую можно превратить в какую-либо другую соль:



Таким образом, зная генетическую связь между представителями различных классов неорганических соединений, можно превращать одни вещества в другие. Схема генетической связи между основными классами неорганических соединений представлена на рис. 2.6.

2.1.6. Другие классы неорганических соединений

Многие химические соединения выходят за рамки принятой классификации неорганических веществ, т.е. деления на оксиды, кислоты, основания и соли. Среди них наиболее распространенным типом являются бинарные химические соединения.

Бинарными называют соединения, состоящие из атомов двух разных элементов, вне зависимости от числа атомов каждого из них. Например, бинарными соединениями являются уже знакомые нам оксиды N_2O , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , CaO или соли бескислородных кислот KBr , Na_2S и др. Такие бинарные соединения можно причислить к основным классам неорганических веществ — оксидам и солям. Большинство же других бинарных соединений относят к не основным классам.

Бинарные соединения чрезвычайно разнообразны по составу, структуре и свойствам, что затрудняет их систематику. Такие соединения могут состоять из металла и неметалла (BaO , Na_2S , Mg_3N_2 , CaC_2 , Fe_3Si), могут быть

образованы двумя неметаллами (OF_2 , SiH_4 , PCl_5) или двумя металлами AuCu_3 (интерметаллические соединения). Среди бинарных соединений встречаются соединения как постоянного, так и переменного состава. Истинно постоянным составом обладают лишь бинарные соединения с молекулярной структурой, а соединения с координационной структурой всегда характеризуются переменностью состава. Среди бинарных соединений существуют солеобразные и металлоподобные, летучие и тугоплавкие и т.п.

Основной фундаментальной характеристикой любого химического соединения, в том числе и бинарного, является тип химической связи. По этому признаку все бинарные соединения подразделяют на три типа: преимущественно **ионные** (солеобразные), **ковалентные** и **металлоподобные**.

Классификация и номенклатура бинарных соединений общеприняты. В формулах металлы всегда предшествуют неметаллам.

Называют бинарные соединения по виду более электроотрицательного элемента с окончанием на «ид», например: TiC – карбид титана, SF_6 – фторид серы (VI) и т.п.

Так формируются названия таких неосновных классов бинарных соединений, как **гидриды**, **оксиды**, **галогениды** (фториды, хлориды, бромиды, йодиды), **халькогениды** (сульфиды, селениды, теллуриды), **пниктогениды** (нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды (или стибиды), висмутиды), **карбиды**, **силициды**, **германиды**, **бориды**.

Таким образом, при построении полного названия бинарного соединения название катиона (элемента с меньшей электроотрицательностью) оставляют без изменения; в некоторых случаях к нему добавляют указание на степень окисления. Название аниона (более электроотрицательного иона) должно содержать суффикс «ид», который добавляют к корню соответствующего названия химического элемента.

Такая классификация предполагает, что в роли анионообразователя выступает неметалл. Поэтому она не может включать бинарные интерметаллические соединения. В соответствии с правилами IUPAC в систематических названиях интерметаллических соединений не следует употреблять окончание «ид».

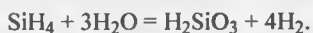
Например, AuCu_3 рекомендуется называть тримедь-золото.

Бинарные соединения, содержащие водород.

Водород, как известно, занимает в периодической системе особое место. Он может иметь в соединениях степень окисления +1 и -1. С менее электроотрицательными элементами он выступает в роли анионообразователя (CaH_2), а с более электроотрицательными является катионообразователем (NH_3). С учетом общих правил номенклатуры бинарных соединений, к гидридам относятся только соединения водорода, в которых он имеет отрицательную степень окисления, т.е. прежде всего, в

его соединениях с металлами. При близких значениях электроотрицательностей положительная или отрицательная поляризация водорода в соединении определяется поведением вещества в реакции гидролиза.

Например, гидролиз SiH_4 протекает по уравнению:



Выделение свободного водорода указывает на наличие в соединении SiH_4 гидридного водорода. Таким образом, это соединение является гидридом кремния, а не силицидом водорода.

Для водородных соединений галогенов используют следующие названия: *фтороводород, хлороводород, бромоводород, иодоводород*. Названия типа хлороводородная кислота относят к водным растворам галогеноводородов.

Бинарные соединения, химические вещества образованные двумя химическими элементами. В табл. 2.3 приведены примеры названий для отдельных бинарных соединений и их групп. Бинарные соединения самого электроотрицательного элемента фтора являются только фторидами.

Кислород по величине электроотрицательности уступает лишь единственному элементу – фтору, а потому в бинарных соединениях со всеми остальными элементами он выступает в качестве анионообразователя и проявляет степень окисления -2 . Сложные вещества, состоящие из двух

Таблица 2.3.

Названия некоторых бинарных соединений

NaCl – хлорид натрия	Fe_3C – карбид железа
CaS – сульфид кальция	Al_4C_3 – карбид алюминия
LiN – нитрид лития.	SiC – карбид кремния
AsSe – селенид мышьяка	CS_2 – дисульфид углерода, (сероуглерод)
CaP – фосфид кальция	ClO_2 – диоксид хлора или оксид хлора (IV)
NiAs – арсенид никеля	OF_2 – дифторид кислорода
AlB – борид алюминия	SO_2 – диоксид серы или оксид серы (IV)
BH_3 – гидрид бора	SO_3 – триоксид серы или оксид серы (VI)
PH_3 – гидрид фосфора	CO – монооксид углерода или оксид углерода (II)
HCl – хлорид водорода	CO_2 – диоксид углерода или оксид углерода (IV)
CaC_2 – карбид кальция	N_2O_5 – пентаоксид диазота или оксид азота (V)

элементов, один из которых кислород со степенью окисления -2 , называются *нормальными оксидами*. Однако, существуют и другие соединения элементов с кислородом: *пероксиды* (перекиси), в которых степень окисления кислорода равна -1 (например, H_2O_2 – пероксид водорода); *супероксиды* (надперекиси) со степенью окисления кислорода $-1/2$ (KO_2 – супероксид калия); *озониды*, где степень окисления кислорода равна $-1/3$

(KO_3 – озонид калия). Все эти соединения не подчиняются правилу формальной (стехиометрической) валентности, а, следовательно, в их структуре присутствуют связи кислород-кислород, т.е. содержатся два атома кислорода, связанные в пероксидный радикал $(\text{O}_2)^{-2}$ или $[-\text{O}-\text{O}-]^{-2}$.

Бинарные соединения могут иметь в своем составе связанные друг с другом атомы не только кислорода, но и других неметаллов, например, серы, азота, углерода. В таком случае к названию основного бинарного соединения добавляется приставка «пер». Например: *персульфиды* (FeS_2), *пернитриды* (N_2H_4 – гидразин), *перкарбиды* (этан, этилен, ацетилен).

2.2. Вопросы для самоконтроля знания теории

Оксиды.

1. На какие основные классы подразделяются все неорганические соединения?
2. Что такое оксиды?
3. Какие типы оксидов Вам известны?
4. Какие оксиды относятся к несолеобразующим (безразличным)?
5. Дайте определения: а) основной оксид, б) кислотный оксид, в) амфотерный оксид.
6. Какие элементы образуют основные оксиды?
7. Какие элементы образуют кислотные оксиды?
8. Напишите формулы известных Вам амфотерных оксидов.
9. Как называют оксиды (номенклатура)?
10. Назовите следующие оксиды: Cu_2O , FeO , Al_2O_3 , Mn_2O_7 , SO_2 .
11. Изобразите формулы следующих оксидов графически: а) оксид натрия, б) оксид кальция, в) оксид алюминия, г) оксид серы (IV), д) оксид марганца (VII). Укажите их характер.
12. Напишите формулы высших оксидов элементов II и III периодов. Назовите их. Как изменяется химический характер оксидов II и III периодов?
13. Каковы химические свойства а) основных оксидов, б) кислотных оксидов, г) амфотерных оксидов?
14. Какие оксиды реагируют с водой? Приведите примеры.
15. Докажите амфотерность следующих оксидов: а) оксид бериллия, б) оксид цинка, в) оксид олова (IV), г) оксид свинца (II).
16. Какие способы получения оксидов Вам известны?
17. Напишите уравнения реакций получения всеми известными Вам способами следующих оксидов: а) оксид цинка, б) оксид меди (II), в) оксид кремния (IV).
18. Назовите некоторые из областей применения оксидов.

Основания.

1. Дайте определения основаниям с точки зрения теории электролитической диссоциации.

2. Что такое кислотность оснований?
3. Как подразделяются все основания по кислотности?
4. Какие основания называются щелочами?
5. Изобразите формулы следующих оснований графически:
 NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
6. Какие элементы образуют растворимые в воде основания?
7. Как следует называть основания?
8. Назовите следующие основания: NH_4OH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
9. Приведите примеры амфотерных гидроксидов.
10. Дайте определение амфотерным гидроксидам.
11. Каковы химические свойства оснований?
12. Как получают растворимые в воде основания? Напишите уравнения соответствующих реакций.
13. Как получают нерастворимые в воде основания? Напишите уравнения соответствующих реакций.
14. Напишите все возможные реакции получения следующих оснований:
 KOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
15. Что происходит при нагревании оснований? Напишите уравнения соответствующих реакций.
16. Какой цвет имеют в щелочной среде следующие индикаторы:
 а) фенолфталеин, б) лакмус, в) метилоранж?
17. Назовите некоторые из областей применения оснований.

Кислоты.

1. Дайте определения кислотам с точки зрения теории электролитической диссоциации.
2. По каким признакам подразделяются все кислоты?
3. Приведите формулы трех кислородосодержащих и трех бескислородных кислот.
4. Чем определяется основность кислот?
5. Напишите формулы трех многоосновных кислот.
6. Как образуются названия кислородосодержащих и бескислородных кислот?
7. Назовите следующие кислоты, изобразите их формулы графически: а) HF , б) HNO_3 , в) H_2S , г) H_2SiO_3 , д) H_2SO_4 , е) H_3AsO_4 , ж) H_2CO_3 , з) H_2SO_3 , и) H_2SnO_4 .
8. Каковы химические свойства кислот? Какие химические вещества при этом получаются?
9. Каков характер взаимодействия кислот с металлами?
10. Напишите уравнения реакций, которые возможны:
 а) $\text{Cu} + \text{HCl}_{(\text{разб.})} \rightarrow$, г) $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$,
 б) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow$, д) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$,
 в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow$, е) $\text{CuO} + \text{HCl} \rightarrow$.

Объясните причину невозможности протекания некоторых из вышеприведенных реакций.

11. Какие способы получения кислот Вам известны?
12. Напишите уравнения реакций получения серной и сероводородной кислот разными способами.
13. Какой цвет имеют в кислой среде следующие индикаторы:
а) фенолфталеин б) метилоранж в) лакмус?
14. Приведите примеры областей применения кислот?

Соли.

1. Дайте определения солям с точки зрения теории электролитической диссоциации.
2. Какие типы солей Вы знаете?
3. Дайте определение: а) средняя соль, б) кислая соль, в) основная соль, г) двойная соль. Приведите примеры солей каждого типа.
4. Как называются следующие соли: Na_2SO_4 , KHSO_4 , FeOHCl_2 , ZnCl_2 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$? К какому типу солей они относятся? Напишите уравнения реакций их получения нейтрализацией соответствующей кислоты основанием.
5. Постройте графические изображения формул следующих солей:
а) нитрит гидросолярия, б) гидросиликат натрия, в) силикат калия, г) ортофосфат железа (II). Укажите, к какому типу солей они относятся?
6. Каковы химические свойства солей? Какие химические вещества при этом получаются?
7. Назовите условия практической необратимости протекания химических реакций.
8. Сформулируйте условия, при которых соли могут взаимодействовать с металлами. Приведите три примера.
9. Каковы условия взаимодействия солей с кислотами? Приведите три примера.
10. В каком случае соли могут реагировать между собой? Что при этом получается? Приведите уравнения трех реакций.
11. Какие способы получения солей Вам известны? Приведите примеры.
12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) основной оксид $\rightarrow$ соль, б) кислотный оксид $\rightarrow$ соль,
в) амфотерный оксид $\rightarrow$ соль, г) гидроксид $\rightarrow$ соль,
д) кислота $\rightarrow$ соль, е) металл $\rightarrow$ соль,
ж) средняя соль $\rightarrow$ средняя соль?
13. Как можно получить кислые соли?
14. Как можно получить основные соли?
15. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
а) кислая соль $\rightarrow$ средняя соль,
б) основная соль $\rightarrow$ средняя соль,

- в) средняя соль $\rightarrow$ кислая соль,
г) средняя соль $\rightarrow$ основная соль?

**2.3. Примеры комплексных тестов для самоконтроля знаний по теме
«Важнейшие классы неорганических соединений»**

Вариант № 1

1. Под каким номером приведена формула оксида, обладающего амфотерными свойствам:

1. FeO, 2. ZnO, 3. K₂O, 4. CdO, 5. Ag₂O?

2. Под каким номером указан химический знак металла, при взаимодействии которого с водой образуется щелочь:

1. Mn, 2. Fe, 3. Li, 4. Cd, 5. Au?

3. Под каким номером приведено название кислоты, имеющей формулу HNO₂:

1. Азотноватистая, 3. Азотная,
2. Азотоводородная, 4. Азотистая?

4. Под каким номером приведен цвет, который будет иметь лакмус в водном растворе гидроксида калия:

1. синий, 2. желтый, 3. бесцветный, 4. малиновый?

5. Чему равно общее число атомов в молекуле дигидрофосфата натрия?

Вариант № 2

1. Под каким номером приведена реакция между оксидами, в результате которой образуется соль:

1. SiO₂ + SO₂ $\rightarrow$, 3. FeO + SrO, 2. BaO + N₂O₅ $\rightarrow$,
4. MgO + CdO $\rightarrow$, 5. N₂O₅ + H₂O?

2. Под каким номером приведена формула гидроксида, который будет реагировать со щелочью:

1. Ca(OH)₂, 2. NaOH, 3. Ba(OH)₂, 4. Zn(OH)₂, 5. Mg(OH)₂?

3. Под каким номером приведена формула соединения, водный раствор которого окрашивает лакмус и метилоранж в красный цвет:

1. Pb(OH)₂, 2. NaI, 3. Zn(OH)₂, 4. K₂SO₄, 5. H₂SO₄?

4. Под каким номером приведена формула соединения, в котором кислотный остаток имеет заряд -1:

1. Al₂(HPO₄)₃, 2. AlPO₄, 3. Al(NO₃)₃, 4. Al₂(SO₃)₃, 5. Al₂(SO₄)₃?

5. Чему равно общее число связей в графическом изображении молекулы сульфата гидроксомеди (II)?

Ответы см. на стр. 85.

Вариант № 3

1. Под каким номером приведена формула оксида, образующего при взаимодействии с водой кислоту:

1. MgO , 2. MnO , 3. P_2O_5 , 4. Fe_2O_3 , 5. CuO ?

2. Под каким номером приведена формула растворимого в воде гидроксида:

1. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 3. $\text{Al}(\text{OH})_3$, 4. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 5. $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

3. Под каким номером приведено название кислоты H_2S :

1. серная, 2. сернистая, 3. серноватистая, 4. сероводородная,
5. тиосерная?

4. Под каким номером приведена схема реакции, в результате которой получается сульфат меди (II):

1. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow$, 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$,

2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$, 4. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow$, 5. $\text{CuS} + \text{HCl} \rightarrow$?

5. Чему равно общее число связей в графическом изображении молекулы хлорида дигидроксоалюминия?

Ответы см. на стр. 85.

2.4. Вопросы и упражнения для самоподготовки по теме «Важнейшие классы неорганических соединений»

Оксиды.

1. Чему равно общее число химических связей в графическом изображении формулы оксида фосфора (V)?

2. Сколько оксидов, из числа приведенных ниже, имеют кислотный характер:

P_2O_5 , Mn_2O_7 , SO_3 , Na_2O , Al_2O_3 , N_2O_5 , MgO , CO , N_2O

3. Сколько оксидов, из числа приведенных ниже, имеют амфотерный характер:

SO_2 , FeO , MnO , Cl_2O_7 , ZnO , Al_2O_3 , Mn_2O_7 , Na_2O ,

CrO_3 , NiO , Cr_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 ?

4. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми даны названия элементов, образующих и основные, и кислотные, и амфотерные оксиды одновременно:

1) барий, 2) цинк, 4) сера, 8) хром, 16) хлор?

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми и расположены названия элементов, образующих и основные, и кислотные, и амфотерные оксиды одновременно:

1) углерод, 2) алюминий, 4) бериллий, 8) марганец, 16) железо?

6. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы безразличных оксидов:

1) CO, 2) CrO, 4) NO, 8) Al₂O₃, 16) N₂O?

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия оксидов, реагирующих с водой:

1) оксид серы (VI), 2) оксид алюминия 4) оксид бария,
8) оксид азота (IV), 16) оксид меди (II)?

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, реагирующих при определенных условиях с оксидом цинка:

1) оксид бария, 2) оксид алюминия, 4) гидроксид калия,
8) вода, 16) соляная кислота?

9. Под каким номером указана группа формул веществ, каждое из которых реагирует с KOH:

1) CaO, Al₂O₃, CO₂, 2) Cr₂O₃, PbO, FeO,
3) SiO, BaO, BeO, 4) ZnO, Cl₂O₇, P₂O₅?

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, реагирующих при определенных условиях и с алюминием и с оксидом алюминия:

1) оксид цинка, 2) сульфат меди, 4) гидроксид калия,
8) вода 16) соляная кислота?

11. Укажите номер или сумму условных номеров, под которым расположены названия веществ, в водных растворах которых лакмус меняет свой цвет на синий:

1) оксид железа (II), 2) оксид фосфора (V), 4) оксид калия,
8) оксид кальция, 16) оксид бериллия?

12. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, реагирующих при определенных условиях с оксидом алюминия, но не реагирующих с оксидом кальция:

1) оксид цинка, 2) оксид калия, 4) гидроксид калия,
8) вода, 16) соляная кислота?

13. Под каким номером указана группа формул оксидов, в которой основной характер оксидов возрастает:

1) CaO, Al₂O₃, CO₂, 2) Cr₂O₃, PbO, CO, 3) SiO, BaO, BeO,

4) Cl_2O_7 , ZnO , CaO ?

14. Укажите номер или сумму условных номеров, под которым расположены группы формул веществ, реагирующих при обычных условиях с водой:

1) CO , CO_2 , BaO , 2) Fe_2O_3 , NO , Na_2O , 4) K_2O , P_2O_5 , SO_3 ,

8) Al_2O_3 , SiO_2 , BaO , 16) CrO_3 , SO_3 , CaO ?

15. Напишите формулы оксидов, которые можно получить термическим разложением веществ, формулы которых приведены ниже:

H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

В ответе укажите число оксидов, имеющих кислотный характер.

16. Напишите уравнения реакций горения в кислороде следующих веществ:

а) сера, б) фосфор, в) кальций, г) барий, д) алюминий,

е) углерод (избыток кислорода)?

В ответе укажите число образующихся кислотных оксидов.

17. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы возможных реакций:

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$, 2) $\text{CO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$, 4) $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$,

8) $\text{MgO} + \text{HNO}_3 \rightarrow$, 16) $\text{ZnO} + \text{HCl} \rightarrow$?

18. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы возможных реакций:

1) $\text{ZnO} + \text{NaOH} \rightarrow$, 2) $\text{FeO} + \text{KOH} \rightarrow$, 4) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,

8) $\text{CO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$, 16) $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$?

19. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, вступающих в реакцию с оксидом цинка:

1) оксид натрия, 2) серная кислота, 4) вода, 8) соляная кислота,

16) гидроксид бария 32) гидроксид натрия?

20. Какие оксиды образуются при окислительном обжиге пирита? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы этих веществ:

1) FeO , 2) CO_2 , 4) SO_3 , 8) Fe_2O_3 , 16) SO_2 ?

21. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, которые можно использовать для осушки углекислого газа:

1) P_2O_5 , 2) H_2SO_4 , 4) NaOH , 8) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 16) CaO ?

22. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, которые можно получить из оксида меди (II) в одну стадию:

1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2) Cu , 4) CuSO_4 , 8) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 16) CuCl_2 ?

23. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, для которых справедливы следующие характеристики: являются при обычных условиях твердыми веществами, нерастворимы в воде, взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами:

1) CaO , 2) ZnO , 4) SO_3 , 8) PbO , 16) Ag_2O ?

24. Состав обычного стекла часто выражают формулой в виде оксидов: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Какую массу оксида кремния в граммах необходимо взять для получения стекла массой 1 кг?

25. Чему равна массовая доля элемента железа (в %) в оксиде железа (III)?

26. Установите формулу одного из оксидов марганца, количественный состав которого задан следующим соотношением: $m(\text{Mn}) : m(\text{O}) = 1 : 1,02$. В ответе укажите общее число атомов в молекуле этого оксида.

Основания.

27. Напишите эмпирические и графические формулы гидроксидов калия, магния, алюминия, хрома (III), цинка. В ответе укажите число гидроксидов, обладающих амфотерными свойствами.

28. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, являющихся гидроксидами, растворимыми в воде:

1) $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 8) $\text{Fe}(\text{OH})_2$,

16) NH_4OH , 32) LiOH ?

29. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, являющихся щелочами:

1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 8) KOH ,

16) NH_4OH , 32) LiOH ?

30. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми перечислены способы получения оснований:

1) взаимодействие основания с кислотой, 2) взаимодействие активного металла с водой, 4) взаимодействие основных оксидов с водой,

8) взаимодействие солей со щелочами, 16) электролиз водных растворов солей, 32) взаимодействие амфотерных оксидов с водой?

31. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы металлов, которые реагируют с водой с выделением водорода (без нагревания):

1) Mg, Ca, 2) Fe, Na, 4) Ba, Rb, 8) K, Cs,

16) Pb, Ca, 32) Li, Rb?

32. Чему равна сумма коэффициентов в уравнении реакции раствора гидроксида бария с оксидом хлора (V)?

33. Какие продукты могут образоваться при взаимодействии оксида серы (IV) с раствором гидроксида калия? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы этих веществ:

1) K_2S , 2) K_2SO_3 , 4) K_2SO_4 , 8) $KHSO_3$, 16) H_2O , 32) H_2SO_3 ?

34. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, которые способны в водных растворах реагировать с гидроксидом алюминия:

1) $Mg(OH)_2$, $CaCl_2$, 2) $RbOH$, HNO_3 , 4) $BaCl_2$, H_2SO_4 ,

8) KOH , HCl , 16) H_2SiO_3 , KNO_3 , 32) $LiOH$, $RbCl$?

35. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, которые способны реагировать в водном растворе с гидроксидом цинка:

1) $MgCl_2$, $Ca(OH)_2$, 2) $RbOH$, HNO_3 , 4) $Ba(OH)_2$, H_2SO_4 ,

8) KOH , HCl , 16) H_2SO_3 , KNO_3 , 32) $NaNO_3$, $RbOH$?

36. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, которые способны реагировать в водном растворе с гидроксидом натрия:

1) $PbCl_2$, $CuSO_4$, 2) $RbOH$, HNO_3 , 4) Al_2O_3 , CO_2 ,

8) Cl_2 , HCl , 16) Si , Al , 32) Cr_2O_3 , Cl_2O_7 ?

37. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, способных реагировать и с гидроксидом магния и с гидроксидом хрома (III):

1) соляная кислота, 2) гидроксид калия, 4) оксид кремния (IV),

8) серная кислота, 16) гидроксид бария, 32) вода?

38. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы веществ, которые способны реагировать с гидроксидом калия (раствором или твердым веществом при нагревании):

1) хлорид магния, гидрокарбонат кальция, хлорид аммония,

2) гидрокарбонат магния, нитрат меди, сульфат калия,

4) оксид серы (IV), оксид хрома (VI), хлорид аммония.

8) нитрат аммония, алюминий, кремниевая кислота,

16) кремний, гидроксид алюминия, оксид цинка,

32) гидроксид лития, хлорид рубидия, оксид хлора (VII)?

39. Укажите номер, под которым расположен металл, который в воде не растворяется (не реагирует), а один из его оксидов и гидроксидов – растворяется:

1) Ca, 2) Al, 3) Cr, 4) Ba, 5) Fe?

40. Под каким номером приведен цвет, который будет иметь фенолфталеин в водном растворе гидроксида аммония:

1) синий, 2) желтый, 3) бесцветный, 4) малиновый?

41. Под каким номером приведен цвет, который будет иметь метилоранж в водном растворе гидроксида калия:

1) синий, 2) желтый, 3) бесцветный, 4) малиновый?

42. Под каким номером приведен цвет, который будет иметь лакмус в водном растворе гидроксида лития:

1) синий, 2) желтый, 3) бесцветный, 4) малиновый?

43. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, реагирующих между собой в присутствии воды:

1) гидрокарбонат кальция и гидроксид кальция,

2) карбонат кальция и оксид серы (VI),

4) оксид алюминия и оксид кальция,

8) гидроксид калия и оксид углерода (IV),

16) алюминий и гидроксид калия?

44. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы гидроксидов, способных образовывать основные соли:

1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2) RbOH , 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$, 8) NaOH ,

16) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 32) NH_4OH ?

45. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы гидроксидов, которые можно получить при непосредственном взаимодействии оксида с водой:

1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2) RbOH , 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$, 8) NaOH ,

16) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 32) H_2SO_3 ?

46. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, способных в определенных условиях реагировать между собой:

1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 , 2) RbOH и NH_4OH , 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

8) NaOH и Cr_2O_3 , 16) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 32) H_2SO_4 и $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

47. Под каким номером приведена формула гидроксида, характеризующегося наиболее ярко выраженными основными свойствами:

1) $\text{Al}(\text{OH})_3$, 2) NH_4OH , 3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 4) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 16) $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

48. Как практически различить свежесосажденные осадки гидроксидов магния и алюминия:

1) добавить раствор хлорида натрия, 2) добавить раствор соляной кислоты, 4) добавить раствор гидроксида калия, 8) добавить раствор азотной кислоты?

Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены правильные ответы.

49. Какое техническое название имеет смесь гидроксида натрия и оксида кальция? Укажите номер правильного ответа:

1) гашеная известь, 2) негашеная известь, 3) натронная известь, 4) каустик, 5) едкий натр?

50. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены гидроксиды, реагирующие с твердым гидроксидом натрия при прокаливании:

1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 4) $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 8) $\text{Sn}(\text{OH})_2$,
16) $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 32) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 64) $\text{Al}(\text{OH})_3$?

51. Чему равно общее число атомов в молекуле гидроксида, имеющего следующий количественный состав:

$\omega(\text{Sn}) = 77,7\%$, $\omega(\text{O}) = 21,0\%$, $\omega(\text{H}) = 1,3\%$?

52. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, в результате которых можно получить тетрагидроксоцинкат:

1) $\text{Zn} + \text{NaOH}_{(\text{раствор})} \rightarrow$, 2) $\text{ZnO} + \text{NaOH}_{(\text{тв.})} \xrightarrow{t}$,
4) $\text{ZnO} + \text{NaOH}_{(\text{раствор})} \rightarrow$, 8) $\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{раствор})} \rightarrow$,
16) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{тв.})} \xrightarrow{t}$, 32) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{раствор})} \rightarrow$?

Кислоты.

53. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы двухосновных кислот:

1) HCl , 2) H_2SO_4 , 4) H_3PO_4 , 8) H_2SO_3 , 16) H_3PO_3 ?

54. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы кислот, которые невозможно получить взаимодействием кислотного оксида с водой:

1) HCl , 2) H_2CO_3 , 4) HNO_3 , 8) H_2SiO_3 , 16) HAlO_2 ?

55. Сколько кислот, из числа перечисленных ниже, являются кислородсодержащими (оксокислотами):

Кислоты: соляная, бромоводородная, азотная, серная, сернистая, сероводородная, угольная, фтороводородная, ортофосфорная?

56. Напишите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы возможных реакций:

1) $\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$, 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} \rightarrow$,
4) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cu} \rightarrow$, 8) $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разбавл.)} + \text{Ag} \rightarrow$,
16) $\text{HBr} + \text{SiO}_2 \rightarrow$, 32) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$?

57. Чему равно число атомов в молекуле кислоты, полученной при взаимодействии оксида хлора (VII) с водой?

58. Чему равно общее число атомов в молекуле ангидрида хлорноватой кислоты?

59. Какие из перечисленных металлов будут растворяться в растворе соляной кислоты:

1) цинк, 2) медь, 4) натрий, 8) серебро, 16) алюминий, 32) золото?

В ответе укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены эти металлы.

60. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с разбавленным раствором серной кислоты:

1) NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2) FeO , BaCl_2 , 4) SiO_2 , LiOH ,
8) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Br_2 , 16) Cu , CaO ?

61. Чему равна сумма условных номеров, под которыми расположены формулы сильных кислот:

1) HBr , 2) HClO_4 , 4) H_2S , 8) CH_3COOH , 16) HNO_3 , 32) H_2SiO_3 ?

62. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы кислот-окислителей:

1) HBr , 2) HClO_4 , 4) $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разбавл.)}$, 8) CH_3COOH ,
16) $\text{HNO}_3 \text{ (разбавл.)}$, 32) $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (концентр.)}$?

63. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, реагирующих с водным раствором сероводорода:

1) CO_2 , 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 4) CaO , 8) AgNO_3 , 32) CuSO_4 ?

64. Найдите формулу кислоты, имеющей следующий состав:

$$\omega(\text{H}) = 2,4\%, \quad \omega(\text{S}) = 39,1\%, \quad \omega(\text{O}) = 58,5\%?$$

В ответе укажите общее число атомов в молекуле кислоты.

65. Под каким номером расположено название кислоты, солью которой является бертолетова соль:

- 1) азотная кислота, 2) хлорная кислота, 3) хлорноватая кислота,
4) хлорноватистая кислота, 5) серная кислота?

66. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с разбавленным раствором серной кислоты:

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 , 2) RbOH , NH_4OH , 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
8) NaOH , ZnO , 16) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Hg 32) NaCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

Соли

67. Укажите значение молярной массы соли, которая имеет техническое название *кальцинированная сода*.

68. Укажите значение молярной массы соли, которая имеет техническое название *поташ*.

69. Укажите значение молярной массы соли, которая имеет техническое название *калийная селитра*.

70. Укажите значение молярной массы соли, которая образует такие минералы, как *мел*, *мрамор* и *известняк*.

71. Постройте графическое изображение молекулы *гидрокарбоната кальция*. Чему равно общее число химических связей между атомами в этой молекуле.

72. Составьте уравнение реакции между соответствующими кислотой и основанием, приводящее к образованию *сульфата гидроксокальция*. В ответе укажите сумму коэффициентов в молекулярном уравнении реакции.

73. Постройте графическое изображение молекулы *гидросульфита калия*. Чему равно общее число химических связей между атомами в этой молекуле?

74. Составьте уравнение реакции между соответствующими кислотой и основанием, приводящее к образованию *хлорида гидроксомеди (II)*. В ответе укажите сумму коэффициентов в молекулярном уравнении реакции.

75. Среди приведенных формул солей укажите основные соли:



В ответе укажите общее число основных солей.

76. Среди приведенных формул солей укажите средние соли:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , CaCO_3 , ZnS , BaCl_2 ,
 CaOCl_2 , MgOHCl , K_2S , NaH_2PO_4 ?

В ответе укажите их общее число.

77. Среди приведенных формул солей укажите кислые соли:

Na_3PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, K_2HPO_3 ,
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , CaCO_3 ,
 ZnS , BaCl_2 , CaOCl_2 , MgOHCl , KHS , Na_2HPO_4 ?

В ответе укажите их общее число.

78. Среди приведенных формул солей укажите двойные соли:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, BaClOCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , CaCO_3 , $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2$,
 BaCl_2 , CaOCl_2 , MgOHCl , KHS , Na_2HPO_4 ?

В ответе укажите их общее число.

79. Составьте уравнение реакции превращения *хлорида дигидроксожелеза (III)* действием соляной кислоты в среднюю соль. В ответе укажите сумму коэффициентов в молекулярном уравнении.

80. Составьте уравнение реакции превращения *нитрата дигидроксожелеза (III)* действием азотной кислоты в среднюю соль. В ответе укажите сумму коэффициентов в молекулярном уравнении.

81. Составьте уравнение реакции превращения *гидрокарбоната бария* действием *гидроксида бария* в среднюю соль. В ответе укажите сумму коэффициентов в молекулярном уравнении реакции.

82. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы группы веществ, каждое из которых реагирует с пищевой содой (в водном растворе или твердым веществом при прокаливании):

1) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CO_2 , 2) RbOH , NH_4OH , 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
8) NaOH , SiO_2 , 16) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Hg , 32) NaCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

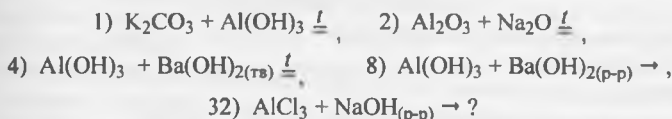
83. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, при реакции которых с оксидом цинка образуется соль, а не комплексное соединение:

1) $\text{KOH}_{(\text{раствор})}$, 2) $\text{NaOH}_{(\text{расплав})}$,

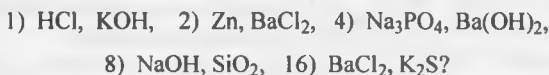
4) $\text{BaO}_{\text{тв.}}$ (при нагревании), 8) H_2SO_4 , 16) Al_2O_3 ?

84. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми

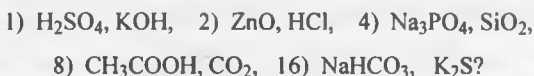
расположены схемы реакций, в результате которых можно получить метаалюминаты:



85. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с водным раствором сульфата меди (II):

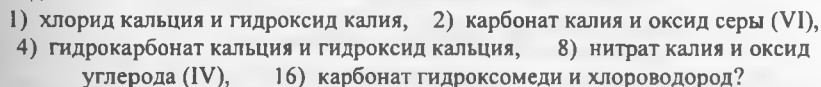


86. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, реагирующих с карбонатом бария (в водном растворе или с твердым веществом при прокаливании):

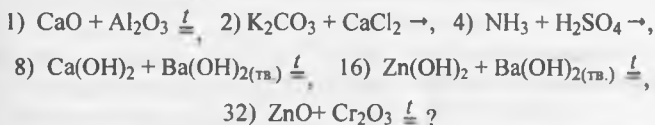


87. Чему равна сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции оксида фосфора (V) с водным раствором гидроксида бария?

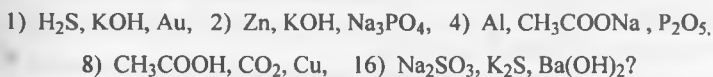
88. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, реагирующих между собой в присутствии воды:



89. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, при взаимодействии которых образуются соли:



90. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с нитратом ртути (II):



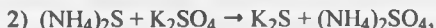
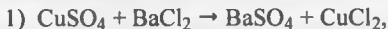
91. Чему равна сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции, представленной следующей схемой:



92. Чему равна сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции, представленной следующей схемой:



93. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, которые можно осуществить в водных растворах:

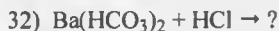
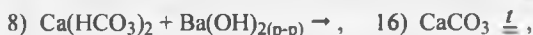


94. Чему равна сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции кремния с водным раствором гидроксида натрия?

95. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, в результате которых можно получить тетрагидроксоцинкаты:



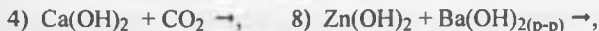
96. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, в результате которых можно получить оксид углерода (IV):



97. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с карбонатом бария в присутствии воды:



98. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, приводящих к образованию осадка:



99. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует аммиаком или его водным раствором:



16) BaSO_4 , K_2S , H_2SO_4 ?

100. Как можно отличить хлорид аммония от хлорида калия? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены правильные ответы:

- 1) нагреванием с гидроксидом кальция, 2) действием раствором серной кислоты, 4) прокаливанием, 8) обработкой раствором нитрата серебра, 6) действием разбавленным раствором азотной кислоты, 32) по цвету?

101. Под каким номером приведено название вещества, с помощью которого можно различить растворы Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 :

- 1) раствор перманганата калия, 2) раствор соляной кислоты, 3) раствор хлорида бария, 4) раствор аммиака, 5) раствор гидроксида натрия?

102. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, с помощью которых получают сероводород в лаборатории:

- 1) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$, 2) $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow$, 4) $\text{FeS} + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$, 8) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$, 32) $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow$?

103. Как можно очистить сероводород от примеси хлороводорода? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены правильные ответы:

- 1) пропусканием через раствор гидроксида калия, 2) пропусканием через известковую воду, 4) пропусканием через раствор нитрата серебра, 6) пропусканием через раствор гидросульфида калия, 16) пропусканием через раствор перманганата калия.

104. Как можно очистить углекислый газ от примеси бромоводорода? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены правильные ответы:

- 1) пропусканием через раствор гидроксида калия, 2) пропусканием через известковую воду, 4) пропусканием через раствор нитрата серебра, 8) пропусканием через раствор гидрокарбоната калия, 16) пропусканием через слой натронной извести?

105. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы формул веществ, каждое из которых реагирует с раствором нитрата серебра:

- 1) Au , KOH , HBr , 2) Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KI , 4) CH_3COOH , H_2S , AlCl_3 , 8) Au , CO_2 , AlCl_3 , 16) Na_2CO_3 , K_2S , NaOH ?

106. В каких случаях первый металл вытесняет второй металл из водного раствора соли? Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены эти металлы:

- 1) серебро и цинк, 2) медь и цинк, 4) железо и медь,

8) золото и железо, 16) натрий и никель?

107. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, в результате которых образуются кислые соли:

1) 1 моль $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2$ моль $\text{CO}_2 \rightarrow$, 2) 1 моль $\text{KOH} + 1$ моль $\text{SO}_2 \rightarrow$,

4) 1 моль $\text{K}_2\text{CO}_3 + 1$ моль $\text{H}_2\text{O} + 1$ моль $\text{CO}_2 \rightarrow$,

8) 1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2$ моль $\text{HNO}_3 \rightarrow$, 16) 2 моль $\text{KOH} + 1$ моль $\text{SO}_2 \rightarrow$?

108. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций, в результате которых образуется гидрофосфат натрия:

1) 3 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow$, 2) 1 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$,

4) 1 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$, 8) 1 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow$,

16) 2 моль $\text{NaOH} + 1$ моль $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$?

2.5. Ответы на вопросы комплексных тестов для самоконтроля знаний по теме «Важнейшие классы неорганических соединений»

Вариант № 1

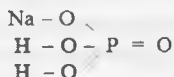
Задание 1. *Ответ:* 2. ZnO – амфотерный оксид.

Задание 2. *Ответ:* 3. Li , так как $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2$.

Задание 3. *Ответ:* 4. HNO_2 – азотистая кислота, кислородсодержащая кислота с промежуточной степенью окисления азота равной +3, (N^{+3}).

Задание 4. *Ответ:* 1. Индикатор лакмус в щелочной среде меняет окраску на синюю.

Задание 5. *Ответ:* 8.



Вариант № 2

Задание 1. *Ответ:* 2. $2\text{BaO} + \text{N}_2\text{O}_5$, т. к. BaO – основной оксид, а N_2O_5 – кислотный.

Задание 2. *Ответ:* 4. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, т.к. это амфотерный гидроксид:



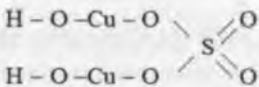
Задание 3. *Ответ:* 5. H_2SO_4 , т. к. это кислота и при диссоциации образует ионы водорода.

Задание 4. *Ответ:* 3. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, т. к. это соль азотной кислоты:



Задание 5. *Ответ:* 12

Сульфат гидроксомеди (II)



Вариант № 3

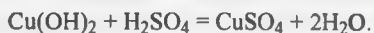
Задание 1. Ответ: 3. P_2O_5 является кислотным оксидом:



Задание 2. Ответ: 4. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ является основанием щелочно-земельного металла бария.

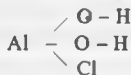
Задание 3. *Ответ: 4.* H_2S – сероводородная кислота. Это кислота является бескислородной кислотой.

Задание 4. Ответ: 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, т.к. сульфат меди – средняя соль, то есть продукт полного замещения ионов водорода серной кислоты ионами меди:



Задание 5. Ответ: 5.

Хлорид дигидроксоюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$:



Глава 3

Законы стехиометрии

3.1. Основные положения

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются количественные, массовые или объемные отношения между реагирующими веществами.

Основу стехиометрии составляют следующие стехиометрические законы:

- 1) закон сохранения массы веществ,
- 2) закон постоянства состава,
- 3) закон кратных отношений,
- 4) закон простых объемных отношений,
- 5) закон Авогадро,
- 6) закон эквивалентов.

3.1.1. Закон сохранения массы веществ

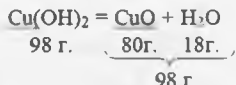
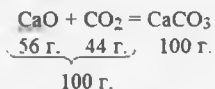
Закон сохранения массы веществ был сформулирован и экспериментально подтвержден М. В. Ломоносовым в 1748 году.

В настоящее время он формулируется следующим образом:

общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе веществ, получающихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения, этот закон объясняется следующим образом: масса веществ является суммой масс составляющих их атомов. Так как при химических реакциях сами атомы не меняются и не меняется их общее количество, то сохраняется постоянной и соответствующая им общая масса.

Например:



Закон сохранения массы вещества является частным случаем более общего закона природы – закона сохранения материи и движения:

материя вечна, она не исчезает и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую.

Закон сохранения массы вещества служит основой для осуществления реакций между различными веществами. Исходя из него, можно производить разнообразные расчеты по уравнениям химических реакций.

3.1.2. Закон постоянства состава

Обобщив многочисленные экспериментальные данные, французский

ученый Ж. Л. Пруст сформулировал в 1808 году закон постоянства состава: *всякое чистое вещество молекулярной структуры, независимо от способов его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.*

В настоящее время известен целый ряд веществ, например оксидов, сульфидов, нитридов (соединений металлов с азотом), карбидов (соединений металлов с углеродом), силицидов (соединений металлов с кремнием) и других кристаллических неорганических соединений, которые имеют немолекулярную структуру, их состав зависит от условий получения. Так, оксид титана (II) в действительности имеет состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$. Такого типа вещества немолекулярной структуры закону постоянства состава не подчиняются.

3.1.3. Закон кратных отношений

В 1803 году английский ученый Джон Дальтон установил закон кратных отношений:

если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Способность элементов вступать в соединения лишь определенными порциями свидетельствует о дискретном строении вещества. Например, азот и кислород дают 5 оксидов:



Количества кислорода в них, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся как целые числа — 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

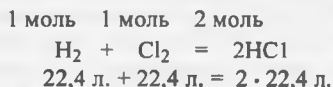
Это объясняется тем, что одинаковое количество атомов азота в молекулах разных оксидов связано с различным числом атомов кислорода.

3.1.4. Закон простых объемных отношений

Французский ученый Гей-Люссак, изучая соотношение между объемами газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, в 1805 году пришел к обобщению, известному под названием закона простых объемных отношений:

объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.

Например, в реакции синтеза хлороводорода из элементов, протекавшей по уравнению:



один объем водорода реагирует с одним объемом хлора и образуется два объема хлороводорода (при одинаковых условиях)

$$V(\text{H}_2) : V(\text{Cl}_2) : V(\text{HCl}) = 1 : 1 : 2.$$

3.1.5. Закон Авогадро

В 1811 году итальянский физик А. Авогадро объяснил простые отношения между объемами газообразных участников реакции на основании установленного им закона. Закон Авогадро формулируется следующим образом: *в равных объемах любых газов и паров при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул.*

Закону Авогадро подчиняются только газообразные вещества. В газах промежутки между молекулами велики по сравнению с их размерами, а собственный же объем молекул очень мал. Общий объем газов определяется, главным образом, расстояниями между молекулами, примерно одинаковыми у всех газов (при одинаковых внешних условиях).

Если вещество находится в твердом или жидком состоянии, то его объем зависит от размеров самих молекул. Допустим, мы имеем моль воды и моль этилового спирта. Учитывая, что молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$, а плотность воды равна примерно 1 г/мл , найдем, что 1 моль воды, имеющий массу $m = 18 \text{ г}$, займет объем при комнатной температуре:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{18 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 18 \text{ мл.}$$

Моль этилового спирта, имеющий массу 46 г и плотность при тех же условиях $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,8 \text{ г/мл}$, займет объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{46 \text{ г}}{0,8 \text{ г/мл}} = 57,5 \text{ мл.}$$

Если же воду и спирт испарить и полученные объемы паров привести к нормальным условиям, то они будут равны и составят 22400 мл , то есть увеличатся в среднем в 1000 раз. Это говорит об увеличении расстояний между молекулами веществ при переходе их из твердого или жидкого состояния в газообразное.

Закон Авогадро имеет следующие следствия:

Следствие 1.

Моль любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем, равный приблизительно $22,4 \text{ л}$.

Этот объем называется молярным объемом и обозначается $V_{\text{мол}}$:

$$V_{\text{мол}} = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Масса одного и того же объема газа тем больше, чем больше масса его молекул. Если в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, то, очевидно, что отношение масс равных объемов газов будет равно отношению их молекулярных масс или отношению численно равных им молярных масс, то есть:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad \text{где}$$

m_1 – масса объема первого газа, m_2 – масса такого же объема второго газа, M_1 – молярная масса первого газа, M_2 – молярная масса второго газа.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при тех же условиях, называется относительной плотностью первого газа ко второму (обозначается D).

$$D = \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{при } V_1 = V_2.$$

Относительная плотность первого газа по второму газу может быть рассчитана как отношение молярных масс этих газов

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

откуда:

$$M_1 = M_2 \cdot D.$$

Обычно плотность газов определяют по отношению к водороду $M(H_2) = 2$ г/моль или к воздуху $M(\text{возд.}) = 29$ г/моль.

В итоге получим:

$$M_1 = 2D_{\text{водорода}} \quad \text{и}$$

$$M_1 = 29D_{\text{воздуха}}.$$

Таким образом, зная плотность газа по водороду или по воздуху, можно легко определить его молярную, а следовательно, и относительную молекулярную массу и сформулировать *второе следствие из закона Авогадро*.

Следствие 2.

Молярная масса вещества (M), а значит, и относительная молекулярная масса (M_r) вещества в газообразном состоянии численно равна удвоенной плотности паров этого вещества по водороду.

Измерения объемов газов обычно производят при условиях, отличных от нормальных.

Нормальными условиями считаются:

давление $P_0 = 101,325$ кПа (760 мм рт. ст., 1 атм.),

температура $T_0 = 273$ К ($t_0 = 0^\circ\text{C}$).

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые законы *Бойля-Мариотта* и *Гей-Люссака*:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

где V – объем газа при давлении P и температуре T , V_0 – объем газа при нормальном давлении $P_0 = 101,3$ кПа и температуре $T_0 = 273$ К.

3.1.6. Закон эквивалентов (В. Рихтер, 1793 г.)

Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях.

Возьмем, например, ряд соединений, в состав которых входит элемент водород: HCl – хлороводород, H_2O – вода, NH_3 – аммиак, CH_4 – метан.

Атомы водорода соединяются со строго определенным числом атомов другого элемента, а поскольку атом каждого элемента имеет вполне определенную атомную массу, то количества соединяющихся друг с другом элементов строго определены. Так, в приведенных соединениях, формулы которых HCl , H_2O , NH_3 и CH_4 , на 1 атом водорода приходится: 1 атом хлора, 1/2 атома кислорода, 1/3 атома азота, 1/4 атома углерода.

Химическим эквивалентом элемента называется реальная или условная частица, которая может присоединять, замещать, высвобождать или каким – либо другим образом быть равноценна одному иону водорода H^+ в ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Исходя из определения, эквивалент для водорода равен 1 атому, а все, что соединяется, замещает или иным образом соответствует 1 атому водорода, будет эквивалентом другого вещества.

Так, в вышеприведенных соединениях HCl , H_2O , NH_3 и CH_4 эквивалент хлора будет равен 1 атому, кислорода – 1/2 атома, азота – 1/3 атома и углерода – 1/4 атома. Понятно, что 3 последние частицы являются не реальными, а условными.

Эквивалент элемента в соединении легко рассчитать по формуле:

$$Э = 1/B, \text{ где}$$

Э – эквивалент элемента;

В – валентность элемента в соединении.

Количество эквивалентов вещества выражают в молях.

Масса 1 моль эквивалентов вещества называется молярной массой его эквивалента ($M_{\text{э.кв.}}$).

Размерность молярной массы эквивалента – [г/моль].

Молярную массу эквивалента элемента можно рассчитать по формуле

$$M_{\text{э.кв.}} = M/B,$$

где $M_{\text{э.кв.}}$ – молярная масса эквивалента элемента; M – молярная масса элемента; B – валентность элемента в соединении.

Так, в приведенных выше примерах молярные массы эквивалентов хлора, кислорода, азота и углерода соответственно равны:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Cl}) = 35,5/1 = 35,5 \text{ г/моль,}$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль,}$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{N}) = 14/3 = 4,66 \text{ г/моль,}$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{C}) = 12/4 = 3 \text{ г/моль.}$$

Понятия об эквивалентах и молярных массах эквивалентов распространяются также на сложные вещества.

Химическим эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

Для определения эквивалентов простых и сложных веществ удобно использовать понятие *фактор эквивалентности f* .

Фактором эквивалентности для вещества (f) называется число, показывающее какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону водорода H^+ в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквивалент элемента можно рассчитать по формуле:

$$\mathcal{E} = 1 \cdot f_{\text{элемент}} = 1/V.$$

В свою очередь, фактор эквивалентности может быть найден:

для элемента — $f_{\text{элемент}} = 1/\text{валентность элемента}$,

для кислоты — $f_{\text{кислоты}} = 1/\text{основность кислоты}$,

для основания — $f_{\text{основания}} = 1/\text{кислотность основания}$,

для соли (средней) — $f_{\text{соли}} = 1/n \cdot B$, где

n — число атомов металла, B — валентность металла.

Таким образом, эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ можно рассчитать по формулам, приведенным в табл. 3.1.

Как видно из приведенных формул, молярная масса эквивалента как элемента, так и сложного вещества не всегда является постоянной величиной. Эквивалент и молярная масса эквивалента элемента зависят от валентности, которую проявляет элемент в соединении.

Химический эквивалент и молярная масса эквивалента сложного вещества определяются конкретной реакцией, в которой участвует данное вещество.

Например:

Чему равен эквивалент и молярная масса эквивалента серной кислоты в реакциях с раствором щелочи, если образуется:



Решение.

а) В реакции с образованием гидросульфата натрия серная кислота

нейтрализуется не полностью:



В этой реакции серная кислота проявляет основность равную 1. Из этого следует, что фактор эквивалентности этой кислоты в данной реакции равен 1.

Найдем значение эквивалента кислоты в данной реакции:

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1.$$

Таблица 3.1.

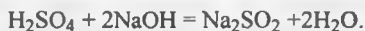
Химические эквиваленты и молярные массы эквивалентов.

Элемент или сложное вещество	Эквивалент, Э, [-]	Молярная масса (М экв.) эквивалента, [г/моль]
<i>Элемент</i> Например, Са.	$\text{Э}_{\text{эл.}} = 1 \cdot f = 1/B.$ $\text{Э}(\text{Ca}) = 1/2.$	$M_{\text{экв.}} = M \cdot f = M/B.$ $M(1/2 \text{ Ca}) = 40/2 = 20 \text{ г/моль}.$
<i>Кислота.</i> Например, $\text{H}_2\text{S}.$	$\text{Э}_{\text{кислоты}} = 1 \cdot f = 1/\text{основность}.$	$M_{\text{экв.}} = M \cdot f = M/\text{основность}.$ $M(1/2 \text{ H}_2\text{S}) = 34 \cdot 1/2 = 17 \text{ г/моль}.$
<i>Основание.</i> Например, $\text{Ca}(\text{OH})_2.$	$\text{Э}_{\text{осн.}} = 1 \cdot f = 1/\text{кислотность}.$ $\text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2.$	$M_{\text{экв.}} = M \cdot f = M/\text{кислотность}.$ $M(1/2 \text{ Ca}(\text{OH})_2) = 74/2 = 37 \text{ г/моль}.$
<i>Соль.</i> Например, $\text{Al}_2\text{S}_3.$	$\text{Э}_{\text{соли}} = 1 \cdot f = 1/n \cdot B = \text{Э}(\text{Al}_2\text{S}_3) = 1/2 \cdot 3 = 1/6.$	$M_{\text{экв.}} = M \cdot f = M/n \cdot B$ $M(1/6 \text{ Al}_2\text{S}_3) = 150/6 = 25 \text{ г/моль}.$

Найдем значение молярной массы эквивалента кислоты:

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot f = M/\text{основность} = 98/1 = 98 \text{ г/экв.},$$

б) Сульфат натрия образуется при полной нейтрализации кислоты:



В этой реакции основность, проявляемая H_2SO_4 , равна 2 и значение фактора эквивалентности в этом случае равно 2.

Отсюда:

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1/2 \text{ моль},$$

$$M_{\text{экв.}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = M/\text{основность} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Для газообразных веществ удобно пользоваться понятием *молярный объем эквивалента* ($V_{\text{экв}}$).

Молярный объем эквивалента *представляет собой объем одного моль эквивалентов газообразного вещества при нормальных условиях*. Размерность молярного объема эквивалента [л/моль].

Так, 1 моль эквивалентов водорода (один моль атомов H) имеет массу 1 г. Используя следствие из закона Авогадро, нетрудно рассчитать объем, занимаемый одним эквивалентом водорода.

1 моль молекул H_2 имеет массу 2 г и занимает объем 22,4 л, а объем, занимаемый одним эквивалентом водорода (одним моль атомов элемента водорода), который имеет массу 1 г, найдем из пропорции:

$$2 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow 22,4 \text{ л.}$$

$$1 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow x \text{ л.}$$

$$x = 11,2 \text{ л, т.е. } V_{\text{экв}}(\text{H}) = 11,2 \text{ л/моль.}$$

Аналогично можно рассчитать молярный объем эквивалента для кислорода, который будет равен:

$$V_{\text{экв}}(\frac{1}{2}\text{O}) = 5,6 \text{ л/моль.}$$

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый **законом эквивалентов (И. Рихтер.)**. В современной трактовке закон гласит:

массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Закон эквивалентов можно записать в следующем виде:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв}1}}{M_{\text{экв}2}},$$

где m_1 и m_2 — массы взаимодействующих веществ; $M_{\text{экв}1}$ и $M_{\text{экв}2}$ — молярные массы эквивалентов.

Если вещества находятся в газообразном состоянии, удобно пользоваться понятием «*молярный объем эквивалента*».

Молярный объем эквивалента — *это объем одного моль эквивалентов газообразного вещества при нормальных условиях*.

Например, молярный объем эквивалентов водорода (объем, занимаемый одним моль атомов водорода H, или 0,5 моль молекул водорода H_2) будет равен:

$$V_{\text{экв}}(\text{H}) = V(1/2 \text{ H}_2) = 11,2 \text{ л/моль.}$$

В этом случае закон эквивалентов будет иметь следующую формулировку:

объемы реагирующих друг с другом газообразных веществ пропорциональны молярным объемам их эквивалентов.

$$V_1/V_2 = V_{\text{экв.1}}/V_{\text{экв.2}}, \text{ где}$$

V_1 и V_2 — объемы реагирующих газообразных веществ,
 $V_{\text{экв.1}}$ и $V_{\text{экв.2}}$ — молярные объемы их эквивалентов.

Используя рассмотренные стехиометрические законы, можно решать обширный круг задач. Примеры решения ряда типовых задач приведены ниже.

3.2. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое стехиометрия?
2. Какие стехиометрические законы Вам известны?
3. Как формулируется закон сохранения массы веществ?
4. Как на основании атомно-молекулярной теории объяснить справедливость закона сохранения массы веществ?
5. Как формулируется закон постоянства состава?
6. Сформулируйте закон простых объемных отношений.
7. Как формулируется закон Авогадро?
8. Сформулируйте следствия из закона Авогадро.
9. Что такое молярный объем? Чему он равен?
10. Что такое относительная плотность газов?
11. Как, зная относительную плотность газа, можно определить его молярную массу?
12. Какие параметры характеризуют газовое состояние?
13. Какие единицы измерения массы, объема, давления и температуры вам известны?
14. Чем отличаются шкалы температур Цельсия и Кельвина?
15. Какие условия газового состояния считаются нормальными?
16. Каким образом можно привести объем газа к нормальным условиям?
17. Что называется химическим эквивалентом вещества?
18. Что такое молярная масса эквивалента?
19. Как определяется фактор эквивалентности для а) оксида, б) кислоты, в) основания, г) соли?
20. По каким формулам можно вычислить химический эквивалент для а) оксида, б) кислоты, в) основания, г) соли?
21. По каким формулам можно вычислить молярные массы эквивалентов для а) оксида, б) кислоты, в) основания, г) соли?
22. Что такое молярный объем эквивалента?
23. Как формулируется закон эквивалентов?
24. Какими формулами можно выразить закон эквивалентов?

3.3. Примеры комплексных тестов для самоконтроля знаний по теме «Химический эквивалент»

Вариант 1

1. При одинаковых условиях взяты равные объемы O_2 и Cl_2 . Каково соотношение масс обоих газов:

1) $m(O_2) > m(Cl_2)$, 2) $m(O_2) < m(Cl_2)$, 3) $m(O_2) = m(Cl_2)$?

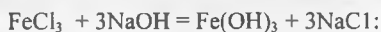
2. Чему равно значение относительной плотности кислорода по водороду:

1) 32, 2) 8, 3) 16, 4) 64?

3. Сколько молей эквивалентов серной кислоты содержится в 1 моль молекул этого вещества, участвующего в реакции полной нейтрализации:

1) 2, 2) 1, 3) $1/2$, 4) $1/6$, 5) $1/4$?

4. Чему равен эквивалент хлорида железа (III) в реакции



1) $1/2$, 2) 1, 3) $1/3$, 4) $1/4$, 5) $1/6$?

5. Чему равна масса цинка в граммах, которую нужно взять, чтобы при реакции с кислотой выделился водород объемом 5,6 л:

1) 65, 2) 32,5, 3) 16,25, 4) 3,25?

Ответы см. на стр. 107

Вариант 2

1. Смешали равные объемы водорода и хлора. Как изменится объем смеси после протекания реакции:

1) увеличится в 2 раза 2) уменьшится в 2 раза 3) не изменится?

2. Масса газа объемом 2,24 л (при нормальных условиях) равна 2,8 г. Чему равно значение относительной молекулярной массы газа:

1) 14, 2) 28, 3) 28 г/моль, 4) 42?

3. Под каким номером приведена формула оксида азота, молярная масса эквивалента азота в котором равна 7 г/моль:

1) N_2O , 2) NO , 3) N_2O_3 , 4) N_2O_4 , 5) N_2O_5 ?

4. Под каким номером приведено значение объема водорода в л при н.у., который выделится при растворении в кислоте 18 г металла, молярная масса эквивалента которого равна 9:

1) 22,4, 2) 11,2, 3) 5,6, 4) 2,24?

5. Чему равен эквивалент нитрата гидроксожелеза (III) в реакции



1) $1/4$, 2) $1/6$, 3) 1, 4) $1/2$, 5) $1/3$?

Ответы см. на стр. 107

Вариант 3.

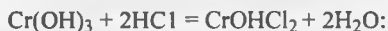
1. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 моль HCl и 1 моль Cl₂:

1) $V(\text{HCl}) > V(\text{Cl}_2)$, 2) $V(\text{HCl}) < V(\text{Cl}_2)$, 3) $V(\text{HCl}) = V(\text{Cl}_2)$?

2. Чему равна плотность хлора по воздуху:

1) 3,0, 2) можно определять только опытным путем, 3) 2,44?

3. Чему равен эквивалент гидроксида хрома (II) в реакции:



1) 1/2, 2) 1/3, 3) 1, 4) 1/6, 5) 1/4?

4. Сколько моль эквивалентов содержится в гидроксиде меди (II) Cu(OH)₂ массой 7,4 г, участвующем в реакции полной нейтрализации:

1) 0,5, 2) 0,1, 3) 1, 4) 2, 5) 0,2?

5. Четырехвалентный металл массой 1 г соединяется с кислородом массой 0,272 г. Под каким номером приведено значение атомной массы металла:

1) 29,63, 2) 22, 3) 118,52, 4) 46?

Ответы см. на стр. 107.

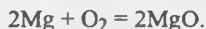
3.4. Методика решения типовых задач

3.4.1. Вычисления по уравнениям химических реакций

а) Нахождение массы одного из участвующих в реакции веществ, а также массы продуктов реакции по известной массе другого вещества, участвующего в реакции.

Пример 1. При взаимодействии магния с кислородом образуется оксид магния. Определите массу магния, необходимую для реакции с кислородом массой 64 г, а также массу образующегося при этом оксида.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Из уравнения видно, что 2 моль атомов магния реагируют с 1 моль молекул кислорода, образуя 2 моль оксида магния.

Найдем количество вещества кислорода по заданной массе кислорода:

$$\nu(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) / M(\text{O}_2) = 64 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 2 \text{ моль}.$$

Исходя из стехиометрии, задаваемой уравнением реакции, можно установить, что количество вещества магния и оксида магния будут в 2 раза больше количества вещества кислорода. Таким образом,

$$\nu(\text{Mg}) = \nu(\text{MgO}) = 4 \text{ моль}.$$

Масса 4 моль магния будет равна:

$$m(\text{Mg}) = \nu(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}) = 4 \text{ моль} \cdot 24 \text{ г/моль} = 96 \text{ г.}$$

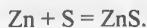
Масса оксида магния количеством вещества 4 моль будет равна:

$$m(\text{MgO}) = \nu(\text{MgO}) \cdot M(\text{MgO}) = 4 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 160 \text{ г.}$$

б) Нахождение масс реагирующих веществ по известной массе продукта реакции.

Пример 2. Чему равны массы цинка и серы, необходимые для получения сульфида цинка массой 485 г?

Решение. Напишем уравнение реакции:



Определим количество вещества, содержащееся в 485 г сульфида цинка:

$$\nu(\text{ZnS}) = m(\text{ZnS})/M(\text{ZnS}) = \frac{485 \text{ г}}{97 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль, учитывая, что}$$

$$M_r(\text{ZnS}) = A_r(\text{Zn}) + A_r(\text{S}) = 65 + 32 = 97,$$

$$M(\text{ZnS}) = 97 \text{ г/моль.}$$

Из уравнения реакции видно, что 1 моль сульфида цинка образуется из одного моль цинка и одного моль серы. Составив соответствующие пропорции, найдем, что для получения 5 моль сульфида цинка потребуется 5 моль цинка и 5 моль серы. Зная количество вещества, можно легко рассчитать массу вещества:

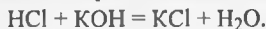
$$m(\text{Zn}) = \nu(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 5 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 325 \text{ г,}$$

$$m(\text{S}) = \nu(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 5 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 160 \text{ г.}$$

в) Нахождение массы продуктов реакции по известным массам реагирующих веществ.

Пример 1. Определите массу хлорида калия, образующегося при взаимодействии хлороводорода массой 219 г с раствором, содержащим гидроксид калия массой 224 г.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Если в условии даны массы обоих участников реакции, то необходимо установить количества этих веществ (в молях), чтобы найти вещество, взятое в меньшем количестве (найти недостаток):

$$\nu(\text{HCl}) = m(\text{HCl})/M(\text{HCl}) = \frac{219 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 6 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH}) = \frac{224 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль.}$$

Сравнивая найденные количества веществ, можно установить, что гидроксид калия взят для реакции в меньшем количестве (*недостаток*). По уравнению реакции HCl и KOH реагируют между собой в количествах 1 моль на 1 моль. С гидроксидом калия количеством вещества 4 моль прореагируют 4 моль HCl , а 2 моль HCl будут представлять собой *избыток*, не вступивший в реакцию.

Составим пропорцию, используя реагирующее вещество, взятое в меньшем количестве:

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ моль } \text{KOH} & \text{образует} & 1 \text{ моль } \text{KCl}, \\ 4 \text{ моль } \text{KOH} & \text{образуют} & x \text{ моль } \text{KCl}, \\ & & x = 4 \text{ моль}. \end{array}$$

Зная количество полученного вещества, легко рассчитать его массу:

$$m(\text{KCl}) = \nu(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) = 4 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 298 \text{ г}.$$

3.4.2. Нормальные условия для газового состояния вещества.

Пример. При 25°C и давлении 745 мм рт. ст. некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Вычислить, какой объем займет это же количество газа при нормальных условиях.

Решение. Нормальными условиями газового состояния вещества принято считать состояние его при температуре $T_0 = 273 \text{ K}$ (0°C) и давлении $P_0 = 101,325 \text{ кПа}$ (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Нормальная температура по шкале Кельвина обозначается T_0 , нормальное давление – P_0 , объем газа при нормальных условиях – V_0 . Привести объем газа к нормальным условиям – значит пересчитать объем газа при данных условиях на объем его при нормальных условиях. Для этого используется уравнение, объединяющее законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$P \cdot V/T = P_0 \cdot V_0/T_0,$$

где P , V , T – давление, объем и температура газа при данных условиях, P_0 , V_0 , T_0 – давление, объем и температура при нормальных условиях.

При расчете необходимо иметь в виду, что как объем, так и давление в обеих частях уравнения должны быть выражены в одних и тех же единицах.

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных в нем величин, если остальные известны. В частности, определяя из него V_0 , находим:

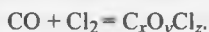
$$V_0 = P \cdot V \cdot T_0 / (P_0 \cdot T) = 745 \cdot 152 \cdot 273 / (760 \cdot 293) = 136,5 \text{ мл}.$$

3.4.3. Закон Авогадро. Нахождение объемов газообразных веществ.

Пример 1. При взаимодействии оксида углерода (II) с хлором из одного объема оксида углерода и одного объема хлора образуется один объем фосгена. Установите формулу фосгена.

Решение.

Так как в равных объемах газов (при прочих равных условиях) содержится одинаковое число молекул, то из данной задачи непосредственно вытекает, что с одним моль оксида углерода реагирует один моль хлора и образуется один моль фосгена. Обозначив состав образующейся молекулы $C_xO_yCl_z$, можно выразить происходящую реакцию уравнением:

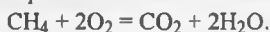


Подсчет числа атомов в левой части уравнения подсказывает, что в состав молекулы нового газа должны входить один атом углерода, один атом кислорода и два атома хлора. Следовательно, формула газа $COCl_2$.

Пример 2. При горении метана CH_4 образуются оксид углерода (IV) и водяной пар. Каковы отношения между объемами участвующих в реакции газов, если они измерены при одинаковых условиях?

Решение.

При полном сгорании метана на каждый его моль расходуется два моль кислорода, в результате чего образуется один моль оксида углерода (IV) и два моль водяного пара:



Это значит, что из одного объема метана и двух объемов кислорода образуется один объем оксида углерода (IV) и два объема водяного пара, измеренного при тех же условиях:

$$V(CH_4) = 2V(O_2).$$

Пример 3. Чему равны значения а) относительной плотности хлора по воздуху, б) массы 1 л хлора (при н.у.), в) объема 1 л хлора (при н.у.).

Решение.

Отношение массы данного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при той же температуре и том же давлении, называется плотностью первого газа по второму, то есть относительной плотностью. Относительная плотность может быть рассчитана и как отношение молярных масс. Молярная масса хлора равна 71 г/моль, средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль. Моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

Отсюда:

$$а) D_{\text{возд}} = M_{(Cl_2)} / M_{(\text{возд.})} = 71/29 = 2,45;$$

$$б) 22,4 \text{ л хлора имеют массу } 71 \text{ г,}$$

$$1 \text{ л хлора имеет массу } x \text{ г,}$$

$$x = 71,1/22,4 = 3,17 \text{ г;}$$

$$в) 71 \text{ г хлора занимает объем } 22,4 \text{ л,}$$

$$1 \text{ г хлора занимает объем } x \text{ л,}$$

$$x = 22,4/71 = 0,32 \text{ л.}$$

3.4.4. Химический эквивалент. Закон эквивалентов

Пример 1. При растворении металла массой 0,0548 г в избытке раствора кислоты выделялся водород объемом 50,4 мл (н.у.). Вычислите значение молярной массы эквивалента металла.

Решение. Значение молярной массы эквивалента можно вычислить исходя из закона эквивалентов, который может быть выражен зависимостью:

$$m(\text{Me})/m(\text{H}_2) = M_{\text{экв}}(\text{Me})/M_{\text{экв}}(\text{H}),$$

где $m(\text{Me})$ и $m(\text{H}_2)$ – массы металла и водорода, $M_{\text{экв}}(\text{Me})$ и $M_{\text{экв}}(\text{H})$ – молярные массы эквивалентов металла и водорода.

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в единицах объема. Поэтому целесообразно воспользоваться следующей зависимостью:

$$m(\text{Me})/V(\text{H}_2) = \mathfrak{M}_m(\text{Me})/V_{\text{экв}}(\text{H}),$$

где $V(\text{H}_2)$ – объем водорода; $V_{\text{экв}}(\text{H})$ – молярный объем эквивалента для водорода, равный 11,2 л/моль (11200 мл/моль).

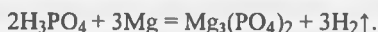
В результате получаем:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{H})/V(\text{H}_2).$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Me}) = 0,0548 \cdot 11200/50,4 = 12,17 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях: а) с магнием, б) с гидроксидом калия, если при этом образуется кислая соль K_2HPO_4 .

Решение. а) Реакция металла с кислотой приводит к образованию средней соли:



При получении фосфата в молекуле H_3PO_4 на металл замещаются все 3 атома водорода и кислота проявляет основность, равную 3. Фактор эквивалентности для этого случая будет равен:

$$f = 1/\text{основность} = 1/3.$$

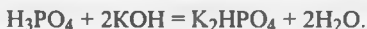
Отсюда определим эквивалент кислоты:

$$\mathfrak{E} = 1/\text{основность} = 1/3 \text{ моль.}$$

Молярная масса эквивалента кислоты для этого случая:

$$M(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f = 98 \cdot 1/3 = 32,67 \text{ г/моль.}$$

б) Напишем уравнение реакции, в результате которой получается гидрофосфат калия:



Из данной реакции следует, что только два атома водорода в молекуле ортофосфорной кислоты замещаются на металл, и в этом случае образуется

кислая соль. Таким образом, основность серной кислоты в этой реакции равна 2 и фактор эквивалентности кислоты равен 1/2. Эквивалент кислоты определится:

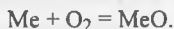
$$\mathcal{E} = 1 \cdot f = 1 \cdot 1/\text{основность} = 1/2 \text{ моль.}$$

Молярная масса эквивалента кислоты для этого случая:

$$M(1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. При окислении металла массой 8,43 г образовался оксид массой 9,63 г. Вычислите значения молярных масс эквивалентов металла и его оксида.

Решение. Реакция протекает по схеме:



Учитывая закон сохранения массы вещества и зная массы металла и полученного оксида, найдем массу вступившего в реакцию кислорода:

$$m(\text{кислорода}) = m(\text{оксида}) - m(\text{металла}) = 9,63 - 8,43 = 1,20 \text{ г,}$$

согласно закону эквивалентов:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}_2) = M_{\text{экв}}(\text{Me})/M_{\text{экв}}(\text{O}),$$

$$\mathcal{E}_m(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot M(1/2\text{O})/m(\text{O}_2) = 8,43 \cdot 8/1,20 = 56,20.$$

Молярная масса эквивалента металла 56,20 г/моль.

Молярная масса эквивалента оксида может быть найдена как сумма молярных масс эквивалентов металла и кислорода:

$$M_{\text{экв}}(\text{MeO}) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{O}) = 56,20 + 8 = 64,2 \text{ г/экв.}$$

Пример 4. Вычислите значения относительной атомной массы и молярной массы эквивалента некоторого элемента, зная, что массовая доля данного элемента в его оксиде составляет 46,74 % и что на один атом его в оксиде приходится два атома кислорода.

Решение.

Из закона эквивалентов следует:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}_2) = M_{\text{экв}}(\text{Me})/M_{\text{экв}}(\text{O}),$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{O})/m(\text{O}_2) = 46,74 \cdot 8/53,26 = 7,02.$$

Так как на 1 атом элемента в оксиде приходится 2 атома кислорода, то валентность элемента равна 4, а молярную массу эквивалента элемента найдем, преобразуя известное выражение

$$M_{\text{экв}}(\text{элемента}) = M/B, \text{ откуда}$$

$$M = M_{\text{экв}}(\text{элемента}) \cdot B = 7,02 \cdot 4 = 28,08 \text{ г/моль,}$$

Относительная атомная масса равна 28,08.

3.5. Вопросы и упражнения для самоподготовки по теме «Законы стехиометрии»

3.5.1. Вычисления по уравнениям реакций

1. Чему равна масса гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации раствора, содержащего хлороводород массой 730 г?

2. Определите массу серной кислоты, необходимой для нейтрализации раствора, содержащего гидроксид калия массой 280 г.

3. При взаимодействии негашеной извести CaO с водой массой 0,036 кг образовалась гашеная известь Ca(OH)_2 массой 0,148 кг. Какова масса в граммах прореагировавшей негашеной извести?

4. Медь и серу одинаковой массы, по 0,064 кг, прокалили при высокой температуре с железом. Образовалось соединение, состав которого выражается формулой CuFeS_2 . Чему равна масса в граммах вступившего в реакцию железа?

5. Оксид фосфора (V) вступил в реакцию с водой массой 27 кг. В результате образовалась ортофосфорная кислота. Рассчитайте массу в килограммах взятого для реакции оксида фосфора (V).

6. На оксид магния массой 80 г подействовали азотной кислотой массой 300 г. Определите массу нитрата магния, образовавшегося в результате реакции.

7. При действии избытка концентрированного раствора серной кислоты на нитрат натрия массой 17 г была получена азотная кислота массой 11,34 г. Чему равен выход азотной кислоты в процентах от теоретически возможного?

8. При восстановлении оксида железа (III) углеродом образуется железо и оксид углерода (II). Чему равна масса древесного угля в г, массовая доля углерода в котором равна 96 %, необходимая для восстановления железа из оксида железа (III) массой 1 кг? Ответ округлите до целого числа.

9. При неполном окислении сероводорода кислородом воздуха образуется свободная сера. Какова масса серы в граммах, получающаяся из сероводорода количеством 2 моль?

10. Найти массу серной кислоты в граммах, необходимую для полной нейтрализации гидроксида натрия массой 40 г.

11. Какое количество вещества кислорода (в молях) требуется для полного сгорания ацетилена (C_2H_2) массой 260 г?

12. К раствору, содержащему 2 моль хлорида меди (II), прибавили раствор, содержащий 4 моль гидроксида натрия. Какова масса в граммах образовавшегося при этом гидроксида меди (II)?

13. Какое количество вещества воды (в молях) потребуется для превращения оксида фосфора (V) количеством 5 моль в ортофосфорную кислоту.

14. Какая масса алюминия (в килограммах) необходима для алюминотермического восстановления хрома массой 104 кг из оксида

хрома (III)?

15. Какую массу азотной кислоты в граммах можно получить из аммиака массой 34 г при выходе 50 % от теоретического?

16. Чему равна масса цинка в граммах, если при растворении его в соляной кислоте получается водород массой 2 г?

17. Чему равен объем воды (в мл), который необходимо взять для гашения негашеной извести массой 56 г?

18. Чему равно количество газообразного вещества (в молях), которое выделится при взаимодействии карбоната натрия массой 212 г. с избытком соляной кислоты?

19. К раствору, содержащему 2 моль хлорида кальция, добавили раствор, содержащий карбонат натрия массой 106 г. Чему равна масса в граммах образовавшегося при этом осадка?

20. При сгорании натрия массой 46 г в атмосфере кислорода образуется белое твердое вещество массой 78 г. Установите формулу полученного вещества. В ответе запишите суммарное количество атомов в молекуле полученного вещества.

21. При обезвоживании кристаллогидрата сульфата натрия массой 128,8 г. получена безводная соль массой 56,8 г. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата?

22. Сульфит натрия массой 31,5 г полностью прореагировал с соляной кислотой. Гидроксид натрия какой массы (в граммах) потребуется для взаимодействия с выделившимся газом?

23. Карбонат кальция массой 1 т обработали избытком разбавленного раствора азотной кислоты. Чему равна масса в кг образовавшейся кальциевой селитры, если выход продуктов реакции составляет 85% от теоретического?

24. К раствору, содержащему азотную кислоту массой 35 г, добавили оксид кальция массой 14 г. Чему равна масса в граммах образовавшегося нитрата кальция?

25. Чему равна масса (в тоннах) кристаллогидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в котором содержится безводный карбонат натрия массой 10 т? Ответ округлите до целого числа?

26. Какое количество вещества аммиака в молях можно получить из одного моля азота при каталитической реакции его с водородом, если в реакцию вступает 50 % азота?

27. Магний массой 72 г растворили в разбавленной серной кислоте. Весь выделившийся газ употребили для синтеза аммиака. Вычислите массу полученного аммиака в граммах, если выход его составляет 50 % от теоретического.

28. При частичном термическом разложении карбоната кальция массой 200 г образовался твердый остаток массой 184 г. Чему равна степень термического разложения карбоната кальция в процентах? Ответ округлите до целого числа.

3.5.2. Расчеты для реакций с участием газообразных веществ

29. Определите массу хлора в граммах, объем которого при нормальных условиях равен 200 л.

30. Относительная плотность газа по водороду равна 17. Найдите массу этого газа объемом 17 л (н.у.) в граммах. Ответ округлите до целого числа.

31. Определите массу воздуха (в кг), наполняющего комнату размером $5 \times 4 \times 3$ м, при нормальном давлении и температуре 18°C . Ответ округлите до целого числа.

32. Относительная плотность некоторого газа по воздуху равна 1,52. Какой объем в литрах займет при нормальных условиях этот газ массой 440,8 г?

33. Чему равна масса (в граммах) смеси газов объемом 100 л (н.у.), состоящей из равных объемов водорода и оксида углерода (II). Ответ округлите до целого числа.

34. Какой объем водорода в литрах (при 12°C и 103 кПа) выделится при реакции алюминия массой 1 кг с избытком соляной кислоты? Ответ округлите до целого числа.

35. Вычислите объем в литрах, который займет при нормальных условиях водород массой 200 г.

36. Сколько газов, из числа приведенных ниже, легче воздуха:



37. Плотность криптона по воздуху равна 2,89. Из скольких атомов состоит молекула криптона?

38. Какой объем оксида углерода (IV) при н.у. требуется пропустить через раствор гидроксида кальция для получения карбоната кальция массой 250 г?

39. Какова молекулярная формула фосфора, если пары его имеют плотность по водороду $D_{(\text{водорода})} = 62$? Из какого числа атомов состоит молекула фосфора?

40. Некоторый газ массой 100 г при температуре 27° и давлении 95 кПа занимает объем 41 л. Определите значение молярной массы этого газа. Ответ округлите до целого числа.

41. Чему равен объем водорода (н.у.) в м^3 , который потребуется для синтеза аммиака объемом 1000 м^3 (н.у.)?

42. Чему равен объем оксида углерода (II) (в литрах) при н.у. в его смеси с оксидом углерода (IV), если смесь этих газов объемом 150 л имеет массу 271,8 г?

43. Чему равно число молекул в 1 см^3 (н.у.) любого газа? Укажите номер под которым расположен правильный ответ:

- 1) $2,7 \cdot 10^{19}$, 2) $5,5 \cdot 10^{19}$, 3) $1,08 \cdot 10^{20}$, 4) $1,4 \cdot 10^{18}$?

44. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены выражения, справедливые для объема 22,4 л при н.у:

1) это объем 1 моль воды, 2) это объем 32 г кислорода,

4) это объем $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул любого газа,

8) это объем 1 моль любого газа, 16) это объем 12 г углерода?

45. Какой объем займет хлороводород в литрах (н.у.), образующийся при взаимодействии 5 моль хлора с 15 моль водорода?

46. Какой объем оксида углерода (IV) в литрах (н.у.) можно получить из мрамора массой 1 кг? Массовая доля карбоната кальция в данном образце мрамора равна 96 %. Ответ округлите до целого числа.

47. Какой объем оксида углерода (IV) в литрах (н.у.) образуется при взрыве смеси метана объемом 5 л и кислорода объемом 11 л (н.у.)?

48. Плотность по водороду смеси азота и кислорода равна 15,2. Вычислите массовую долю в процентах кислорода в смеси. Ответ округлите до целого числа.

49. Какой объем оксида углерода (IV) в литрах (н.у.) поглотится при превращении гидроксида кальция массой 148 г в карбонат кальция? Ответ округлите до целого числа.

50. Для сжигания смеси метана и оксида углерода (II) объемом 15 литра израсходован кислород объемом 12 л (н. у.). Определите объемную долю метана в смеси в процентах.

51. Какой объем занимает при н.у. метан массой 320 кг? Ответ дайте в кубических метрах.

52. При взаимодействии металлического калия с водой выделился водород объемом 22,4 л (н.у.). Какое количество вещества гидроксида калия (в молях) при этом образовалось?

53. Какой объем в литрах (н.у.) занимает оксид углерода (IV), содержащий $3,612 \cdot 10^{26}$ атомов кислорода?

3.6. Ответы на вопросы комплексных тестов для самоконтроля знаний по теме «Химический эквивалент»

Вариант 1

Задание 1. Ответ 2. $m(\text{O}_2) < m(\text{Cl}_2)$.

Пусть объемы каждого газа равны 22,4 л, то есть объему, занимаемому 1 моль вещества. В таком случае масса этого объема представляет собой массу 1 моля, то есть молярную массу, а $M(\text{O}_2) < M(\text{Cl}_2)$.

Задание 2. Ответ 3. (16).

Относительная плотность равна отношению молярных масс, то есть

$$D = M(\text{O}_2)/M(\text{H}_2) = 32/2 = 16.$$

Задание 3. Ответ 1. (2).

Эквивалент серной кислоты найдем по формуле:

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/\text{основность}.$$

Основность H_2SO_4 в реакции полной нейтрализации равна 2. Таким образом, $\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль и в 1 моль H_2SO_4 содержится 2 эквивалента.

Задание 4. Ответ 3. ($1/3$ моль.)

Хлорид железа (III) представляет собой соль, эквивалент которой найдем по формуле:

$$\text{Э} = 1/(n \cdot B), \text{ где}$$

n – число атомов металла, B – валентность металла:

$$\text{Э} = 1/(1 \cdot 3) = 1/3 \text{ моль.}$$

Задание 5. Ответ 3. (16,25 г.) Воспользуемся законом эквивалентов, учитывая, что эквивалентный объем для водорода $V_{\text{экв}}(\text{H}) = 11,2$ л, а молярная масса эквивалента цинка

$$\text{Э}_m(\text{Zn}) = M/B = 65/2 = 32,5:$$

$$m(\text{Zn})/V(\text{H}_2) = \text{Э}_m(\text{Zn})/V_{\text{экв}}(\text{H}),$$

$$m(\text{Zn}) = 5,6 \cdot 32,5/11,2 = 16,25 \text{ г.}$$

Вариант 2

Задание 1. Ответ 3.

Объем смеси не изменится, так как реакция протекает по уравнению $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, откуда следует, что из 2 моль, а следовательно и 2 объемов исходных веществ (1 моль H_2 и 1 моль Cl_2) образуется 2 моль (2 объема) продукта реакции (HCl).

Задание 2. Ответ 3. (28 г).

Если 2,24 л газа имеют массу 2,8 г, то 1 моль газа, занимающий объем 22,4 л, имеет массу 28 г.

Задание 3. Ответ 2. (NO).

Молярная масса эквивалента элемента определится по формуле

$\text{Э} = M/B$. Зная, что масса моля атомов азота равна 14, найдем валентность азота в оксиде:

$$B = M/\text{Э} = 14/7 = 2. \text{ Отсюда формула оксида } \text{NO}.$$

Задание 4. Ответ 1. (22,4).

Воспользуемся законом эквивалентов, учитывая, что молярный объем эквивалента для водорода равен 11,2 л:

$$m(\text{Me})/V(\text{H}_2) = \text{Э}_m(\text{Me})/V_{\text{экв}}(\text{H}_2), \text{ откуда}$$

$$V(\text{H}_2) = 18 \cdot 11,2/9 = 22,4 \text{ л.}$$

Задание 5. Ответ 3. (1 моль). Эквивалент основной соли $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ удобно определить по количеству второго участника реакции. С одним молем соли реагирует 1 моль NaOH , а значит и 1 эквивалент

(Э (NaOH) = 1 моль). Следовательно, в 1 моль соли содержится тоже 1 эквивалент, то есть Э (соли) = 1 моль.

Вариант № 3

Задание 1. Ответ 3.

$V(\text{HCl}) = V(\text{Cl}_2)$, так как, в соответствии со следствием из закона Авогадро, объем, занимаемый молем любого газа или пара, равен 22,4 л.

Задание 2. Ответ 3. (2,44).

Относительную плотность хлора по воздуху можно определить следующим образом:

$$D = M_{\text{хлора}}/M_{(\text{возд.})} = 71/29 = 2,44,$$

помня, что средняя молярная масса воздуха $M_{(\text{возд.})} = 29$.

Задание 3. Ответ 1. (1/2 моль).

В данной реакции кислотность основания равна 2, а эквивалент основания определится формулой:

$$\text{Э} = 1/\text{кислотность} = 1/2 \text{ моль.}$$

Задание 4. Ответ 5. (0,2 эквивалента).

Молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна:

$$\text{Э}_m \text{Ca}(\text{OH})_2 = M/\text{кислотность} = 74/2 = 37 \text{ г/экв.}$$

В гидроксиде кальция массой 7,4 г содержится

$$n = m/\text{Э} = 7,4/37 = 0,2 \text{ эквивалента.}$$

Задание 5. Ответ 5. (118,52).

По закону эквивалентов:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}_2) = \text{Э}_m(\text{Me})/\text{Э}_m(\text{O}_2), \text{ откуда}$$

$$\text{Э}_m(\text{Me}) = 108/0,27 = 29,63 \text{ г/экв.}$$

Из выражения $\text{Э}_m(\text{элемента}) = M/B$ найдем молярную массу элемента M , которая численно равна относительной атомной массе элемента A_r :

$$M = \text{Э}_m \cdot B = 29,63 \cdot 4 = 118,52 \text{ г/экв.}$$

$$A_r = 118,52.$$

Глава 4

Строение атома. Химическая связь

4.1. Основные положения

4.1.1. Периодический закон Д.И. Менделеева

В 1869 году Д.И. Менделеев формулирует открытый им **периодический закон**:

«свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов».

В настоящее время вместо понятия «атомный вес» используется понятие «**атомная масса**».

Дальнейшее развитие естествознания, особенно учения о строении атома, показало, что индивидуальность химического элемента определяется **зарядом его ядра**, а химические свойства элементов и их соединений, периодическая повторяемость их у разных элементов определяются **строением электронной оболочки атома**, которая, в свою очередь, зависит от заряда ядра атома.

Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева гласит:

«Свойства химических элементов, а также свойства и форма образуемых ими соединений, находятся в периодической зависимости от заряда их атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов».

Таким образом, для того, чтобы понять причину периодичности свойств соединений химических элементов, надо обратиться к изучению строения атома.

4.1.2. Строение атома

Атом — это наименьшая частица химического элемента, входящая в состав простых и сложных веществ.

По современным представлениям атом — это **электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов**.

В свою очередь ядро атома состоит из **протонов, нейтронов** (общее название — **нуклоны**) и большого числа других частиц. Электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Протон ${}^1_1p$ — положительно заряженная микрочастица с зарядом $+1,6 \cdot 10^{-19}$ К, условно принятым за единицу положительного заряда $q_p = +1$. Масса протона близка к 1 а.е.м. Общее число протонов N_p , входящих в состав ядра, определяет общий заряд ядра атома и его порядковый номер в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

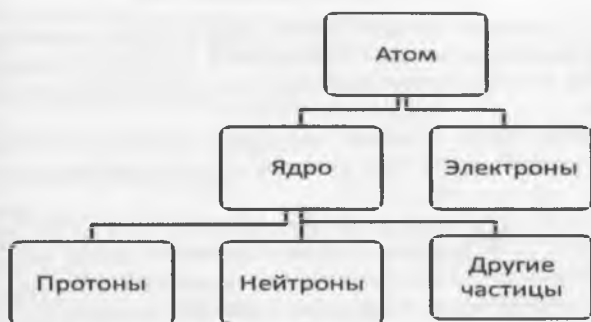


Рис. 4.1. Схема строения атома элемента

Нейтрон ${}^1_0n$ – электронейтральная микрочастица входящая в состав ядра атома. Его масса, как и масса протона, близка к 1 а.е.м.

Нуклоны (от лат. nucleus – ядро, зерно, косточка) – собирательное название *протонов и нейтронов* – основных частиц, образующих атомные ядра.

Электрон $\bar{e}$ – отрицательно заряженная микрочастица, входящая в состав атома и несущая наименьший электрический заряд $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Для удобства величина этого «элементарного» заряда принята за единицу $q_e = -1$. Так как атом в целом электронейтрален, то число электронов равно заряду ядра этого атома.

Например, заряд ядра атома натрия ${}_{11}\text{Na}$ равен +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом -11.

Основная масса атома (m) сосредоточена в его ядре, так как масса электронов мала и не вносит существенного вклада в массу всего атома.

Масса электрона составляет лишь $\frac{1}{1840}$ от массы протона или нейтрона.

Масса атома, таким образом, фактически складывается исходя из масс всех протонов (N_p) и нейтронов (N_n) и характеризуется массовым числом (A).

Массовое число атома *какого-либо элемента* (A) численно равно *сумме масс общего числа протонов (N_p) и общего числа нейтронов (N_n)*:

$$A = N_p + N_n.$$

Например, у атома калия ${}^{39}_{19}\text{K}$ (порядковый номер в таблице Менделеева 19, массовое число равно 39) в ядре находится 19 протонов и 20 нейтронов, у атома бария ${}^{137}_{56}\text{Ba}$ (порядковый номер 56, массовое число 137) в ядре 56 протонов и 71 нейтрон.

Электронная структура атома

По своей природе электрон имеет двойственный характер: наряду с *корпускулярными свойствами* материальной частицы он также, подобно фотонам света, имеет *волновые* свойства, например, обладает способностью к дифракции.

В настоящее время описание состояния электрона в атоме дается квантовой механикой, изучающей движение и взаимодействие элементарных частиц.

Электрон в атоме не имеет траектории движения. Следует рассматривать, так называемое, электронное облако, *характеризующее вероятность нахождения электрона в трехмерном пространстве вокруг ядра.*

Область пространства вокруг ядра, в которой нахождение электрона наиболее вероятно, называется орбиталью.

В пределах орбитали заключается ~ 90 % электронного облака. Орбитали имеют различные размеры и форму. Если электрон находится на орбитали меньшего размера, то он сильнее притягивается ядром, чем электрон, занимающий орбиталь большего размера.

Энергия электрона имеет целочисленное значение и может изменяться лишь целыми, точно определенными порциями - квантами энергии.

Энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитными спиновым.

Главное квантовое число n связано с номером энергетического уровня, *характеризует общую энергию электрона на данном уровне и его удаленность от ядра.*

Главное квантовое число принимает значения от 1 до ∞ . Для известных химических элементов, когда атомы находятся в невозбужденном состоянии, главное квантовое число может принимать положительные целочисленные значения от 1 до 7.

Совокупность электронов с одинаковым значением n называется энергетическим уровнем. Наименьшую энергию имеют электроны первого от ядра энергетического уровня ($n = 1$). С увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастают.

Число заполняемых энергетических уровней в атоме численно равно номеру периода, в котором находится элемент.

Так, все электроны элементов I периода имеют один энергетический уровень с главным квантовым числом равным единице ($n = 1$). У атомов элементов II периода главное квантовое число равно двум ($n = 2$) и т.д.

Максимальное число электронов на данном энергетическом уровне определяется уравнением:

$$N = 2 n^2,$$

где N – число электронов на данном энергетическом уровне, n – номер уровня (номер периода, главное квантовое число).

Следовательно, на первом энергетическом уровне может находиться не более 2 электронов, на втором не более 8, на третьем – не более 18, на четвертом – не более 32.

Энергетические уровни обозначают буквами.

Числовое значение уровня n 1 2 3 4 5 6 7

Буквенное обозначение K L M N O P Q

Орбитальное (побочное) квантовое число l характеризует различное энергетическое состояние электронов, находящихся на конкретном энергетическом уровне.

Орбитальное (побочное) квантовое число определяет форму электронного облака, т.е. пространственную область наиболее вероятного нахождения электрона. Значение орбитального квантового числа l зависит от значения главного квантового числа n . Оно принимает значения 0, 1, 2, 3... ($n-1$), т.е. от 0 до ($n-1$).

Совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением орбитального квантового числа l , называется энергетическим подуровнем. Подуровни обозначают буквами:

Значение орбитального квантового числа l 0 1 2 3

Обозначение энергетического подуровня s p d f

Каждому значению l соответствует определенный энергетический подуровень и определенная форма орбитали. Количество таких подуровней совпадает с номером уровня или со значением главного квантового числа n .



Рис. 4.2. Форма s -орбитали



Рис. 4.3. Форма p -орбитали

Таким образом, при $l = 0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на s -, p -, d -, f -подуровнях. При данном значении главного квантового числа n наименьшую энергию имеют электроны s -подуровня, затем p -, d -, f -

подуровней. Электроны различных подуровней называют s -, p -, d -, f -электронами или электронами, находящимися на s -, p -, d -, f -атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно быть больше главного квантового числа n . Так, первый уровень ($n = 1$) имеет один подуровень (s), второй уровень ($n = 2$) – два подуровня (s и p), третий ($n = 3$) – три (s , p , d), четвертый ($n = 4$) – четыре (s , p , d , f). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не более четырех подуровней.

При $l = 0$ (s – подуровень) электронное облако имеет сферическую форму (рис.4.2).

При $l = 1$ (p – подуровень) орбиталь имеет форму гантели (рис.4.3).

Орбитали d и f имеют более сложную форму (см. рис. 4.5.).

Магнитное квантовое число m характеризует пространственную ориентацию орбиталей данного подуровня относительно внешнего магнитного поля.

Магнитное квантовое число m может принимать значения любых целых чисел от $-l$ до $+l$ включая 0, т.е. всего $2l + 1$ значение. Таким образом, $(2l + 1)$ число атомных орбиталей, на которых могут находиться электроны данного подуровня.

Например, для s -подуровня $l = 0$ и потому m имеет единственное значение: $m = 0$. Таким образом, на s -подуровне имеется единственная s -орбиталь, которая имеет форму сферы, расположенной симметрично относительно ядра атома.

p -орбиталь («гантель») в магнитном поле может ориентироваться в пространстве в трех различных положениях, т.е. при $l = 1$, может принимать три значения: $+1$, 0 , -1 . Поэтому p – атомные орбитали ориентированы в пространстве по трем координатным осям (x , y , z).

Соответственно, p -орбитали обозначаются p_x , p_y и p_z . (рис. 4.4).

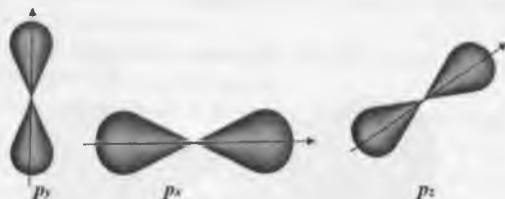


Рис. 4.4. Ориентация в пространстве p_x , p_y и p_z орбиталей

d -подуровень ($l = 2$) имеет пять значений магнитного квантового числа m : -2 , -1 , 0 , 1 , 2 и, следовательно, пять d -орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям (рис.4.5).

f -подуровень ($l = 3$) имеет семь значений магнитного квантового числа

(m_l : -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3,) т.е. семь различных f -орбиталей. Число ориентаций f -орбиталей равно семи.



Рис. 4.5. Возможные формы d -орбиталей

Условно атомные орбитали (АО) обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки)



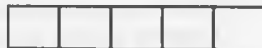
Соответственно, для s -подуровня имеется одна АО



для p -подуровня – три АО



для d -подуровня – пять АО



для f -подуровня – семь АО



Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность этих уровней от ядра характеризуется значением главного квантового числа n . Энергетические уровни состоят из подуровней, число подуровней для каждого уровня не превышает значение n . Подуровни, в свою очередь, состоят из орбиталей, форма которых определяется значением орбитального квантового числа l , а количество задается числом значений магнитного квантового числа m .

Если рассматривать электрон как частицу, то кроме движения вокруг ядра, он вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин».

Спиновое квантовое число m_s характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке или против).

Спиновое квантовое число m_s принимает два значения:

$$m_s = +1/2 \text{ и } m_s = -1/2.$$

Электроны, характеризующиеся спиновым квантовым числом $m_s = -1/2$, обозначают стрелкой, направленной вниз:

Электроны, характеризующиеся спиновым квантовым числом $m_s = +1/2$, принято обозначать стрелкой, направленной вверх.



Неспаренные электроны.

Электроны с различными значениями спиновых квантовых чисел обычно обозначаются противоположно направленными стрелками:



Спаренные электроны.

Если на орбитали находится один электрон, то он называется **неспаренным**, а если два – то это **спаренные электроны**.

Четыре квантовых числа n , l , m , m_s полностью характеризуют энергетическое состояние электрона в атоме.

Рассматривая строение электронной оболочки многоэлектронных атомов различных элементов, необходимо учитывать три основных положения:

- принцип Паули,
- принцип наименьшей энергии,
- правило Гунда.

Согласно принципу Паули *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.*

Принцип Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m , то электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s . Но спиновое квантовое число m_s может иметь только два значения $+(1/2)$ и $-(1/2)$. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с различными значениями спиновых квантовых чисел (рис.4.6.).



Рис. 4.6. Максимальная емкость одной орбитали – 2 электрона

Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l+1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведено в табл. 4.1.

Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с *принципом наименьшей энергии*.

Согласно принципу наименьшей энергии электроны заполняют орбитали в порядке повышения их энергии.

Очередность заполнения орбиталей определяется **правилом Клечковского**: *увеличение энергии и, соответственно, заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), а при равной сумме ($n + l$) в порядке возрастания главного квантового числа n .*

Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как в первом случае сумма $n + l = 4 + 0 = 4$ (напомним, что для s -подуровня значение орбитального квантового числа $l = 0$), а во втором

$n + l = 3 + 2 = 5$ (d – подуровень, $l = 2$). Поэтому, сначала заполняется подуровень $4s$, а затем $3d$ (см. рис. 4.8).

Таблица 4.1.

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

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

На подуровнях $3d$ ($n = 3, l = 2$), $4p$ ($n = 4, l = 1$) и $5s$ ($n = 5, l = 0$) сумма значений n и l одинаковы и равны 5. В случае равенства значений сумм n и l сначала заполняется подуровень с минимальным значением n , то есть подуровень $3d$.

В соответствии с правилом Клечковского энергии атомных орбиталей возрастает в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx \\ \approx 4f < 6p < 7s \dots$$

В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: s -, p -, d -, f -элементы.

Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется s -подуровень внешнего уровня, называются s -элементами. У s -элементов валентными являются s -электроны внешнего энергетического уровня.

У p -элементов последним заполняется p -подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на p - и s -под-уровнях внешнего уровня. У d -элементов в последнюю очередь заполняется d -подуровень предвнешнего уровня и валентными являются s -электроны внешнего и d -электроны предвнешнего энергетического уровней.

У f -элементов последним заполняется f -подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется правилом Гунда: *в пределах подуровня электроны размещаются таким образом, чтобы сумма их спиновых квантовых чисел имела бы максимальное значение по абсолютной величине.*

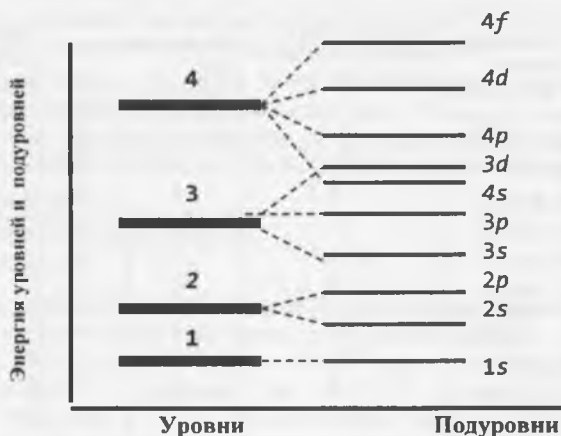


Рис. 4.8. Энергия атомных орбиталей

Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковым значением спинового квантового числа, а затем по второму электрону с противоположным значением.

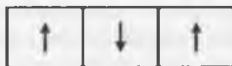
Например, если в трех квантовых ячейках необходимо распределить 3 электрона, то каждый из них будет располагаться в отдельной ячейке, т.е. занимать отдельную орбиталь:



В этом случае сумма спиновых квантовых чисел максимальна:

$$\sum m_s = (1/2) + (1/2) + (1/2) = 3/2.$$

Эти же 3 электрона не могут быть расположены иначе, так как $\sum m_s$ будет меньше, например:



$$\sum m_s = (1/2) - (1/2) + (1/2) = 1/2.$$

Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его электронной конфигурацией, или электронной формулой. Составляя электронную конфигурацию номер

энергетического уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами *s, p, d, f*. Число электронов на подуровне обозначается цифрой, которая записывается сверху у символа подуровня.

Электронная конфигурация атома может быть изображена в виде так называемой **электронно-графической формулы**. Эта схема размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с различными значениями спиновых квантовых чисел.

Чтобы составить электронную или электронно-графическую формулу любого элемента следует знать:

1. Порядковый номер элемента, т.е. заряд его ядра и соответствующее ему число электронов в атоме.
2. Номер периода, определяющий число энергетических уровней атома.
3. Квантовые числа и связь между ними.

Так, например, атом водорода с порядковым номером 1 имеет 1 электрон. Водород – элемент первого периода, поэтому единственный электрон занимает находящуюся на первом энергетическом уровне *s*-орбиталь, имеющую наименьшую энергию. Электронная формула атома водорода будет иметь вид:



Электронно-графическая формула водорода будет иметь вид:



Электронная и электронно-графическая формулы атома гелия:



отражают завершенность электронной оболочки, что обуславливает ее устойчивость. Гелий – благородный газ, характеризующийся высокой химической устойчивостью (инертностью).

Атом лития 3Li имеет 3 электрона, это элемент II периода, значит, электроны расположены на 2-х энергетических уровнях. Два электрона заполняют *s* – подуровень первого энергетического уровня и 3-й электрон расположен на *s* – подуровне второго энергетического уровня: $3\text{Li } 1s^2 2s^1$.



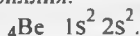
У атома лития электрон, находящийся на 2 *s*-подуровне, менее прочно связан с ядром, чем электроны первого энергетического уровня, поэтому

в химических реакциях атом лития может легко отдавать этот электрон, превращаясь в ион Li^+ (*ион – электрически заряженная частица*). В этом случае ион лития приобретает устойчивую завершённую оболочку благородного газа гелия: ${}_3\text{Li}^+ 1s^2$.

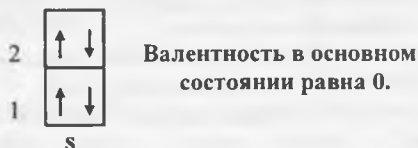
Следует заметить, что, *число неспаренных (одиночных) электронов определяет валентность элемента, т.е. его способность образовывать химические связи с другими элементами.*

Так, атом лития имеет один неспаренный электрон, что обуславливает его валентность, равную единице.

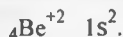
Электронная формула атома бериллия:



Электронно-графическая формула атома бериллия:



Легче других у бериллия отрываются электроны подуровня $2s^2$, образуя ион Be^{2+} :



Можно заметить, что атом гелия и ионы лития ${}_3\text{Li}^+$ и бериллия ${}_4\text{Be}^{2+}$ имеют одинаковое электронное строение, т.е. характеризуются **изoeлектронным строением**.

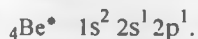
Основное и возбужденное состояние атома

Состояние атома, при котором его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной, называется **основным** или **невозбужденным**. Состояния с более высокими значениями энергии называются **возбужденными**.

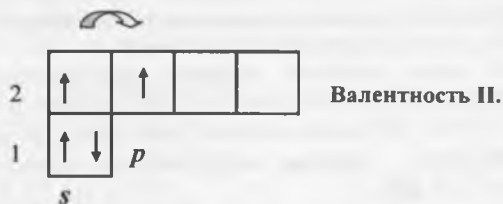
При сообщении атому дополнительной энергии электроны могут переходить на обладающие большей энергией орбитали. Эти *переходы с подуровня на подуровень возможны только в пределах одного внешнего энергетического уровня*. Происходящее при этом распаривание электронов приводит к возрастанию у атома числа неспаренных электронов, т.е. к появлению новых валентных возможностей.

Например, при возбуждении у атома бериллия один электрон с внешнего подуровня $2s$ переходит на обладающий большей энергией и ранее свободный (вакантный) подуровень $2p$. При этом валентность атома бериллия становится равной 2.

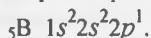
Электронная формула атома бериллия в возбужденном состоянии будет иметь вид:



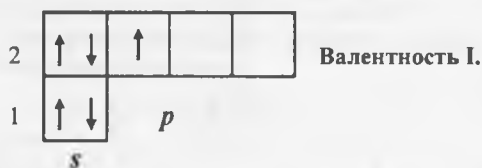
Электронно-графическая формула атома бериллия в возбужденном состоянии:



Электронная формула атома бора в нормальном состоянии:

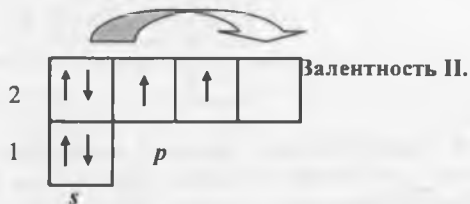
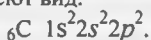


Электронно-графическая формула атома бора имеет вид:

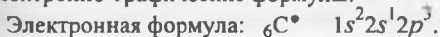


На втором энергетическом уровне у атома бора 3 электрона, поэтому он образует ион B^{3+} .

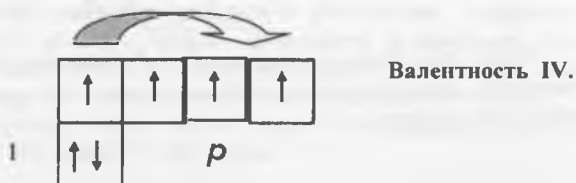
Электронная и электронно-графические формулы атома углерода ${}_6\text{C}$ в нормальном состоянии имеют вид:



В возбужденном состоянии атом углерода ${}_6\text{C}^*$ за счет перехода электрона с орбитали $2s$ на орбиталь $2p$ будет иметь следующие электронные и электронно-графические формулы:



Электронно-графическая формула:

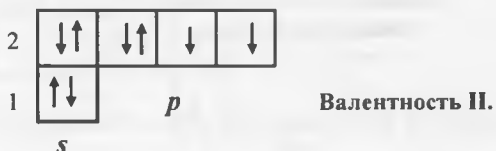


Поэтому, углерод в своих соединениях может быть либо двух-, либо четырехвалентен.

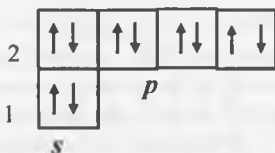
Следует обратить внимание на то, что *при возбуждении могут распариваться электроны только внешнего электронного уровня, если на нем есть свободные орбитали.*

У атома углерода внешний энергетический уровень наполовину заполнен, поэтому возможна и отдача 4-х электронов с образованием иона C^{4+} ($1s^2 2s^2 2p^0$) и присоединение электронов для максимального заполнения p -подуровня второго энергетического уровня с образованием иона C^{4-} ($1s^4 2s^2 2p^6$).

Атом кислорода ${}_8O$ $1s^2 2s^2 2p^4$ имеет на внешнем энергетическом уровне два неспаренных электрона, что обуславливает его валентность, равную двум. Это видно из электронно-графической формулы атома кислорода в нормальном состоянии:



Атому кислорода ${}_8O$, имеющему на внешнем энергетическом уровне 6 электронов ($1s^2 2s^2 2p^4$) легче построить внешнюю электронную оболочку, приняв два электрона. При этом у иона кислорода O^{2-} появляется устойчивая завершенная электронная оболочка благородного газа неона – $1s^2 2s^2 2p^6$:

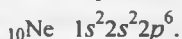


Второй энергетический уровень имеет два подуровня, поэтому возбуждение для атома кислорода невозможно и валентность атома кислорода имеет постоянное значение, равное двум.

Атом фтора, образуя соединения с другими элементами, способен принимать только один электрон:



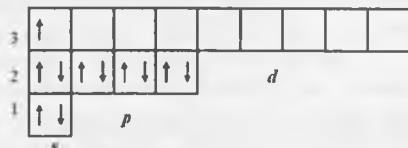
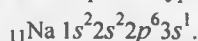
Атом неона имеет на внешнем энергетическом уровне 8 электронов:



Такая полностью завершенная ($s^2 p^6$) оболочка (октет) характеризуется высокой инертностью, поэтому неон – малоактивное вещество, «благородный газ».

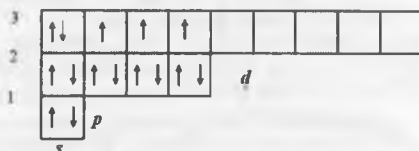
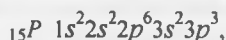
Начиная с III периода, у атомов идет заполнение третьего энергетического уровня, имеющего уже три подуровня — s , p и d .

Электронная конфигурация атома натрия, открывающего III период, который характеризуется наличием трех подуровней, будет иметь вид:

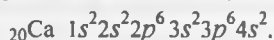


Атом натрия имеет один неспаренный электрон на s подуровне, т.е. является s — элементом и проявляет валентность, равную I.

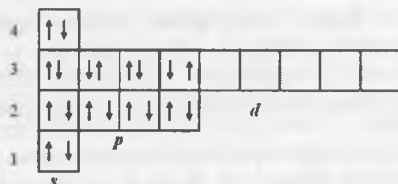
Электронная и электронно-графические формулы атома фосфора (p -электронное семейство) имеют вид:



Электронная конфигурация атома кальция (s -электронное семейство):



Электронно-графическая формула атома кальция:



Следует заметить, что у атома кальция, в соответствии с принципом наименьшей энергии, сначала заполняется подуровень $4s$, а лишь затем подуровень $3p$.

Химические свойства атомов определяются, в основном, строением внешних энергетических уровней, которые называются *валентными*. На подуровнях этих уровней находятся или неспаренные электроны, или электроны, которые могут стать неспаренными в возбужденном состоянии.

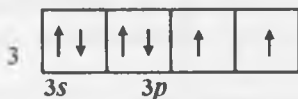
Полностью завершенные энергетические уровни обуславливает малую химическую активность обладающих ими атомов.

Часто графически изображают не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны (*сокращенные электронные и электронно-графические формулы*).

Например, для атома серы краткая электронная формула:



Сокращенная электронно-графическая формула атома серы:



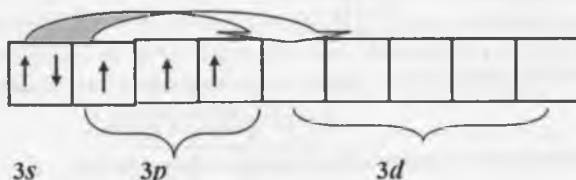
Краткая электронная формула для атома ванадия:



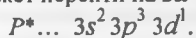
При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии, наряду с заполненными, изображают *вакантные валентные орбитали*.

Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеются одна *s*-атомная орбиталь, три *p*-АО и пять *d*-АО. Электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:

Электронно-графическая формула атома фосфора (*p*-электронное семейство) имеет вид: $_{15}\text{P} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$,



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



При этом валентность фосфора меняется с трех в основном состоянии до пяти в возбужденном.

Строение атома и химические свойства элементов

Индивидуальность элемента определяется зарядом его ядра атома.

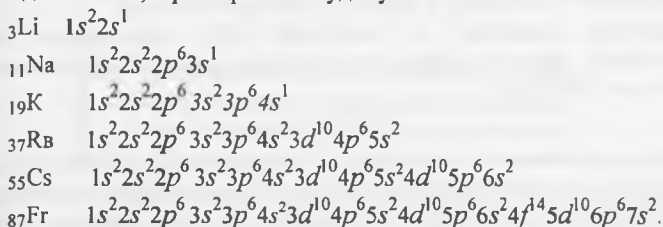
Химические свойства элемента определяются строением его электронной оболочки. Так как внешние электронные оболочки имеют периодически повторяющееся количество электронов, то имеет место *периодическая зависимость* свойств простых веществ и соединений элементов от заряда ядра атома.

Совокупность элементов, имеющих одинаковое количество электронных энергетических уровней, составляет *период*, а элементы, имеющие одинаковое строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней, образуют *группы* периодической системы Менделеева.

Химические свойства простых веществ, их способность вступать в химические реакции определяются количеством электронов на внешнем электронном уровне атома данного элемента, а также удаленностью этого уровня от ядра атома.

Металлические свойства простых веществ определяются способностью атомов отдавать электроны.

Рассмотрим способность отдавать электроны элементами 1-й группы главной подгруппы (*главными называются подгруппы, образованные элементами, имеющими одинаковое строение внешних и предвнешних электронных слоев с элементами I и II периодов и расположенные в периодической системе строго по вертикали под ними*). Можно заметить, что у этих элементов имеется по 1 электрону на s-подуровне внешнего энергетического уровня. Удаленность энергетического уровня от ядра, следовательно, и размер атома будет увеличиваться:



Внешнее электронное облако у атома франция, имеющее максимальные размеры, будет обладать минимальной плотностью, и энергия, необходимая для удаления электрона из поля атома, будет минимальной.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется энергией ионизации (I).

В результате ионизации атом превращается в положительно заряженный ион:



Энергия ионизации (I) измеряется в электрон-вольтах (или кДж/моль) и является мерой *восстановительной способности* элемента (характеристикой *металлических свойств*). Чем меньше энергия ионизации, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента.

С увеличением заряда ядра радиусы атомов меняются периодически. У элементов одного периода при переходе от щелочного металла к благородному газу, с ростом заряда ядра и числа внешних электронов усиливается их взаимное притяжение, и радиусы атомов уменьшаются. При этом возрастает величина энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Поэтому к концу периода металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические усиливаются.

Для элементов одной подгруппы, имеющих одинаковое строение внешнего электронного слоя, с ростом порядкового номера число электронных слоев и радиус атома возрастают. При этом притяжение внешних электронов к ядру ослабевает. Это приводит к уменьшению энергии ионизации и усилению металлических свойств.

Радиус катиона, образующегося при отрыве электронов от электронейтрального атома, меньше чем радиус соответствующего атома.

Радиус аниона, образующегося при присоединении электронов к электронейтральному атому, больше чем радиус соответствующего атома.

В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается, восстановительная активность *s*- и *p*-элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера энергия ионизации увеличивается, восстановительная активность *d*-элементов снижается.

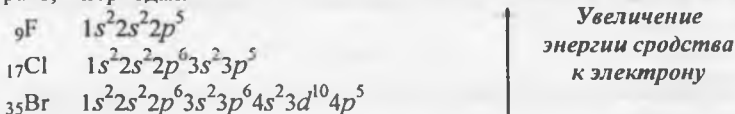
Неметаллические свойства простых веществ (т.е. способность принимать электроны на внешнюю электронную оболочку атома), характеризуется величиной **энергии сродства к электрону**.

Энергией сродства к электрону (E_e) называется энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион:



Энергия сродства к электрону E_e измеряется в электрон-вольтах (или кДж/моль) и является мерой окислительной способности элемента (**мерой неметаллических свойств**). Чем больше E_e , тем сильнее выражены окислительные (неметаллические) свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента E_e по периодам возрастает, по группам уменьшается.

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева энергия сродства к электрону будет увеличиваться снизу вверх, в главных подгруппах, и слева направо, в периодах:



Например, среди галогенов фтор, находящийся во втором периоде, легче притянет электрон на внешнюю электронную оболочку, чем йод, у которого

внешняя электронная оболочка состоит из того же количества электронов, но обладает большими размерами. Среди элементов периодической системы наибольшее сродство к электрону имеют фтор, кислород, хлор. Они же являются и самыми сильными окислителями и типичными неметаллами.

Обобщенную характеристику элемента, включающую и величину энергии ионизации и величину энергии сродства к электрону дает *электроотрицательность*.

Электроотрицательность характеризует способность атома притягивать электронную плотность от других атомов при образовании химической связи.

Те атомы, которые легко теряют свои электроны, называют *электроположительными*, а атомы, принимающие электроны – электроотрицательными. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью – типичные металлы. В конце периода (перед благородным газом) находятся элементы с наивысшей электроотрицательностью – типичные неметаллы. Самый электроотрицательный элемент – фтор, самый электроположительный – франций.

По периоду величины I , E_e и ОЭО увеличиваются
(металлические свойства ослабевают, неметаллические свойства
усиливаются)

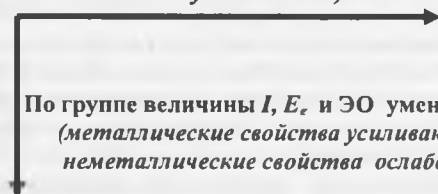


Рис. 4.9. Характер изменения энергии ионизации I , энергии сродства к электрону E_e и электроотрицательности ЭО с возрастанием порядкового номера элемента

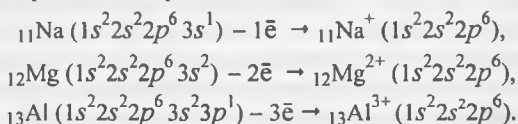
Часто используются не абсолютные значения электроотрицательности в электрон-вольтах или кДж/моль, а относительные безразмерные значения, так называемая *относительная электроотрицательность (ОЭО)*. Значения величин относительных электроотрицательностей ряда элементов приведены в табл. 14 приложения.

Характер изменения энергии ионизации I , энергии сродства к электрону E_e и относительной электроотрицательности ЭО с возрастанием порядкового номера элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева приведен на рис.4.9.

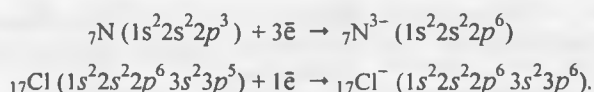
Таким образом, с увеличением порядкового номера элемента в *главных подгруппах* энергия ионизации будет уменьшаться, а *металлические*

свойства усиливаться. В то же время, с увеличением порядкового номера элементов, находящихся в одном периоде, возрастающий заряд ядра все более сильно притягивает к себе электроны, что приводит к некоторому уменьшению размера атома, возрастанию энергии ионизации и ослаблению металлических свойств.

Было замечено, что, вступая в химическое взаимодействие, атомы стремятся отдать или принять электроны так, чтобы внешняя электронная оболочка имела бы устойчивую восьмизлектронную конфигурацию благородного газа (*правило октета*). Поэтому атомы, имеющие на внешней электронной оболочке один, два или три электрона преимущественно отдают их в химических реакциях и проявляют металлические свойства:



Атомы, имеющие на внешней электронной оболочке пять, шесть или семь электронов, стремятся дополнить ее до устойчивого октета и проявляют неметаллические свойства:



Обобщая вышесказанное, можно отметить, что в периодической системе Д.И. Менделеева металлические свойства простых веществ увеличиваются сверху вниз и справа налево, а неметаллические соответственно увеличиваются снизу вверх и слева направо. Самым активным металлом является франций, самым активным неметаллом — фтор.

Водород по своим свойствам занимает особое положение. У него всего один электрон на внешней оболочке; то есть он должен быть помещен в первую группу. Однако, этот единственный электрон не экранирован от ядра другим электронными слоями, очень сильно притянут к ядру, что определяет специфические свойства водорода. В отличие от остальных элементов первой группы водород — неметалл. Поэтому его символ и помещают в VII группе, показывая тем самым, что для заполнения электронного слоя ему необходим всего один электрон, как фтору и его аналогам.

4.1.3. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система, как графическое изображение Периодического закона Д.И. Менделеева, состоит из периодов и групп. Все периоды кроме первого начинаются с *s*-элемента и заканчиваются *p*-элементом. Элементы первого периода начинаются и заканчиваются *s*-

элементом. Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды — 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2-8-18-32 соответствует максимально возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях: на первом — 2, на втором — 8, на третьем — 18, на четвертом — 32 электрона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, имеющие сходные свойства.

Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов.

Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет *высшую степень окисления элемента*. Группы делятся на подгруппы — *главные и побочные*. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены *s*-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III–VIII групп).

В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на s- и p-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее их число равно номеру группы.

В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями. В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. *Валентные электроны в атомах d-элементов находятся на s-подуровне внешнего и d-подуровне предвнешнего энергетических уровней.* В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз металлические свойства ослабевают, а кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления усиливаются.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента.

Если элементы образуют несколько соединений, то соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления — кислотный, а в промежуточной — чаще всего амфотерный.

Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий:

Cr^{+2}O
основной

$\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$
амфотерный

Cr^{+6}O_3
кислотный

Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и образуемых ими гидроксидов.

У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

Формулы и характер кислородных соединений элементов
(оксидов и гидроксидов)

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$\text{Э}^{+1}\text{O}^{-2}$	$\text{Э}^{+2}\text{O}$	$\text{Э}_2^{+3}\text{O}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{O}_2$	$\text{Э}_2^{+5}\text{O}_5$	$\text{Э}^{+6}\text{O}_3$	$\text{Э}_2^{+7}\text{O}_7$
Формула гидроксида	ЭОН	Э(ОН)_2	Э(ОН)_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
Характер гидроксида	Основания			Кислоты			

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений – гидридов (табл. 4.3).

Таблица 4.3.

Формулы и агрегатное состояние водородных соединений элементов

Подгруппа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A
Формула гидрида	$\text{Э}^{+1}\text{H}^{-1}$	$\text{Э}^{+2}\text{H}_2^{-1}$	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$	$\text{Э}^{-1}\text{H}_4$	$\text{Э}^{-3}\text{H}_5^{+1}$	$\text{H}_2^{+1}\text{Э}^{-2}$	$\text{H}^{+}\text{Э}^{-1}$
Агрегатное состояние	Твердые			Газообразные			

4.1.4. Химическая связь

Химическая связь – состояние взаимодействующих атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков их валентных электронов и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

Химическая связь удерживает атомы или группы атомов друг около друга. Строение и свойства молекул или других частиц характеризуются рядом параметров химической связи – энергией связи, длиной связи (межатомные расстояния), валентным углом (угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра атомов).

Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется энергией связи и измеряется в кДж/моль.

Энергия связи является мерой ее прочности: чем выше энергия связи, тем прочнее молекула. Различают несколько видов химической связи:

- ковалентную (полярную и неполярную),
- ионную,
- металлическую,
- водородную.

Ковалентная связь — это связь, возникающая за счет перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов (образования общих электронных пар возникающих при объединении валентных электронов разных атомов).

Количество электронов, которое атом может использовать для образования химических связей, определяется валентностью элемента. Номер группы, в которой находится элемент, обычно совпадает с максимальным количеством валентных электронов. Исключение — азот, кислород, фтор, гелий, неон. У элементов главных подгрупп все валентные электроны расположены на внешнем энергетическом уровне. У элементов побочных подгрупп валентные электроны расположены на внешнем и частично на предвнешнем энергетическом уровнях.

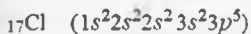
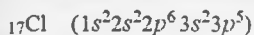
Существуют два механизма образования ковалентной связи — **обычный (обменный) механизм и донорно-акцепторный механизм.**

Обычный механизм образования ковалентной связи заключается в том, что по одному неспаренному электрону двух разных атомов образуют общее электронное облако, которое окружает ядра обоих атомов. Эти электроны должны иметь различное значение квантовых чисел.

Графически это можно представить по-разному.

1) с помощью записи внешних электронов в виде точек, окружающих химический знак элемента (так называемая **электронно-точечная формула**).

Например, молекула хлора Cl_2 образуется из двух атомов хлора, имеющих следующее строение электронных оболочек:



В результате обобществления валентных электронов, каждый из атомов получает устойчивую восьмиэлектронную оболочку:

Общая
электронная
пара



2) Строение молекулы можно отображать с помощью так называемых **структурных формул**. Каждая химическая связь, символизирующая общую электронную пару, изображается в виде черточки:



3) Химическую связь можно обозначить с помощью **условного обозначения атомных орбиталей**, на которых находятся электроны, участвующие в образовании химической связи:



Более низкое расположение молекулярной орбитали с двумя электронами, по сравнению с отдельными атомными орбиталями, указывает на то, что общее электронное облако имеет меньшую «потенциальную» энергию. Волнистая линия изображает спаривание электронов.

4) Химическую связь часто изображают с помощью рисунка, показывающего **перекрытие атомных орбиталей валентных электронов взаимодействующих атомов** (см рис. 4.10).

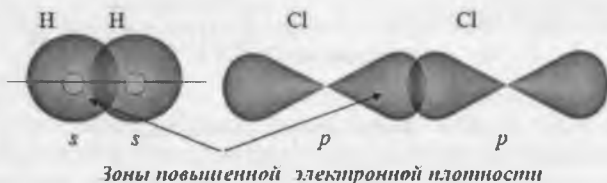
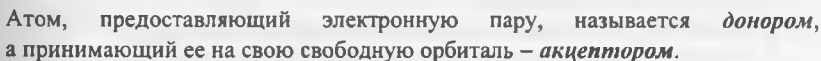
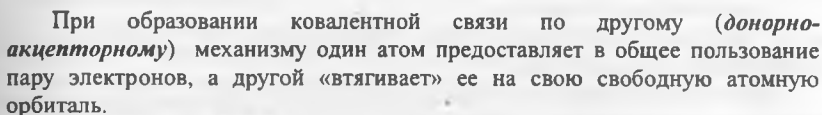
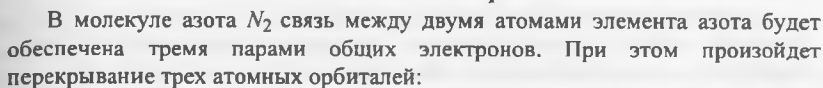


Рис. 4.10. Образование молекул водорода и хлора при **перекрытии двух сферических – s и двух гантелеобразных – p атомных орбиталей**

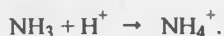
Связь между атомами может быть образована и несколькими электронными парами, и при увеличении числа общих электронных пар прочность ее увеличивается.

Атом азота (${}_7\text{N} \dots 2s^2 2p^3$) имеет 3 неспаренных электрона:



Примером возникновения ковалентной связи по донорно-акцепторному

механизму является образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода:



В молекуле аммиака 3 неспаренных электрона атома азота образуют три валентных связи с тремя атомами водорода по обычному механизму образования ковалентной связи. Неподделенная электронная пара $2s$ атома азота (донор) заняла свободную орбиталь иона водорода (акцептор), образуящегося при диссоциации молекулы кислоты, например, HCl .

Таким образом, в ионе аммония у азота 4 общие электронные пары с четырьмя атомами водорода, все четыре связи — ковалентные, но одна возникла по донорно-акцепторному механизму.

По донорно-акцепторному механизму также образуется тетрафторборат анион BF_4^- и некоторые другие.

По характеру распределения общего электронного облака относительно ядер двух атомов ковалентную связь подразделяют на:

- ковалентную неполярную,
- ковалентную полярную,
- ионную (часто ионную связь рассматривают как крайний случай ковалентной полярной связи).

Ковалентной неполярной называется связь, образуемая электронным облаком, симметрично расположенным относительно ядер обоих атомов.

Очевидно, что такие атомы должны быть одинаковыми, т.е. иметь одинаковую величину электроотрицательности и характеризоваться одинаковой способностью смещать на себя электронную плотность. Разность относительных электроотрицательностей (см. табл. 14 приложения) в этом случае будет равна нулю.

Если $\Delta\text{ОЭО} = 0$, то связь является ковалентной неполярной.

В первую очередь ковалентную неполярную связь имеют атомы в молекулах, состоящих из одинаковых атомов (молекулы типа A_2):



При образовании *ковалентной полярной* связи общее электронное облако смещено к более электроотрицательному атому. Атом с большей электроотрицательностью сильнее притягивает к себе пару электронов связи, и его истинный заряд становится отрицательным. При этом, атом с меньшей электроотрицательностью приобретает такой же по величине положительный заряд. В этом случае разница в величинах относительных электроотрицательностей атомов ($\Delta\text{ОЭО}$), образующих химическую связь, должна иметь значение больше нуля, но меньше 1,7 (по Поллингу).

Если $0 < \Delta\text{ОЭО} < 1,7$, то связь является ковалентной полярной. Обычно ковалентная полярная связь возникает между двумя неметаллами, например в соединениях: H_2O , NH_3 , CH_4 , CO_2 , HCl .

Ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью* и *направленностью*. Направленность выражается значениями валентных углов, определяемых расположением атомных орбиталей в пространстве.

Насыщаемость определяется количеством электронов, способных участвовать в образовании связи.

Ионная связь – химическая связь, образующаяся между атомами, характеризующимися большой разницей в величинах относительных электроотрицательностей. При этом общая электронная пара (общая электронная плотность) практически полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью и образуются ионы, между которыми возникает электростатическое притяжение:



Разница в величинах относительных электроотрицательностей атомов ($\Delta\text{ЭО}$), образующих ионную химическую связь, обычно имеет значение больше 1,7 (по Поллингу).

Если $\Delta\text{ЭО} > 1,7$, то связь считается ионной (степень ионности составляет более 50 %).

Обычно ионная связь возникает между типичными металлами (малая величина относительной электроотрицательности) и типичными неметаллами (большая величина относительной электроотрицательности).

На самом деле, ионная связь между атомами в чистом виде практически не реализуется, а химическая связь, считающаяся ионной, фактически носит не частично ионный, а частично ковалентный характер.

Например, в соединении цезия с фтором CsF :

$$\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}(\text{F}) - \text{ЭО}(\text{Cs}) = 4,0 - 0,7 = 3,3.$$

Степень ионности составляет 97 %.

Электростатическое взаимодействие между ионами не направлено в пространстве и поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной связи, характеризуется *ненаправленностью* и *ненасыщаемостью*.

Водородная связь

Атом водорода, соединенный в молекуле вещества с атомом сильно электроотрицательного элемента (F, O, N), способен к образованию еще одной химической связи с другим сильно электроотрицательным атомом этой же (внутримолекулярная) или другой молекулы (межмолекулярная водородная связь).

Например, в молекуле фтороводорода HF атом с большой электроотрицательностью – фтор смещает на себя электронное облако, приобретая значительный эффективный отрицательный заряд ($-\delta$), а ядро атома водорода (протон) практически лишается электронного облака и приобретает эффективный положительный заряд ($+\delta$). Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней

молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи (см. рис. 4.12).

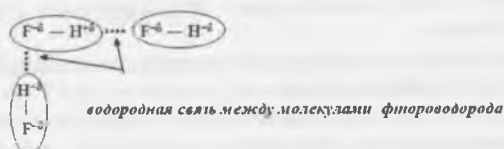


Рис. 4.12. Схема образования водородных связей между молекулами фтороводорода

Водородные связи, хотя и слабее ковалентных связей, но, тем не менее, играют очень важную роль во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. Наличие водородной связи способствует процессу ассоциации молекул (объединению в *димеры* или *полимеры*). Это объясняет повышенную вязкость, аномально высокие температуры плавления и кипения таких веществ, как вода (см. рис. 4.13), фтороводород, аммиак.

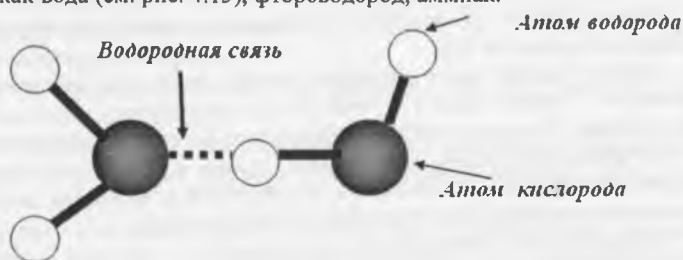


Рис. 4.13. Возникновение водородной связи в молекуле воды

Водородная связь, в значительной мере, определяет свойства спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров, белков и некоторых других органических веществ.

Описание строения некоторых молекул

Для объяснения строения и свойств молекул с ковалентной связью используются два метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Рассмотрим один из них.

Метод валентных связей (ВС)

1. По методу ВС химическая связь между двумя атомами возникает в результате перекрывания атомных орбиталей (АО) с образованием общих электронных пар.

2. Возникающая при этом зона повышенной электронной плотности локализована между двумя атомами. Такая связь является двухэлектронной и двухэлектронной.

3. Связь может образоваться только при взаимодействии электронов

с различными значениями спиновых квантовых чисел (антипараллельными спинами).

4. Характер перекрывания атомных орбиталей определяют такие параметры химической связи, как энергия связи, длина связи, полярность, валентные углы между связями.

5. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания атомных орбиталей взаимодействующих атомов.

В образовании ковалентной связи могут принимать участие АО как одинаковой, так и различной симметрии.

При перекрывании АО вдоль линии соединения центров атомов образуется σ -связь (рис. 4.14–4.16).



Рис. 4.14. Образование σ -связи при перекрывании двух s -атомных орбиталей



Рис. 4.15. Образование σ -связи при перекрывании двух p -атомных орбиталей



Рис. 4.16. Образование σ -связи при перекрывании двух d -атомных орбиталей

Если при перекрывании атомных орбиталей зона повышенной электронной плотности возникает по обе стороны от линии соединения центров атомов, то образуется π -связь (рис. 4.17 и рис. 4.18).

Если между двумя атомами в молекуле возникают кратные связи (двойные или тройные), одна из связей будет σ -связью, т.е. образована перекрыванием электронных облаков вдоль оси, соединяющей центры атомов, а все остальные – π -связями, т.е. образованы перекрыванием электронных облаков по обе стороны оси, соединяющей центры атомов.

В молекуле этилена C_2H_4 между атомами углерода имеется двойная связь $C=C$. Одна из них, более прочная, является σ -связью, вторая, менее

прочная, является π -связью.



Рис. 4.17. Образование π -связи при перекрывании двух p -атомных орбиталей

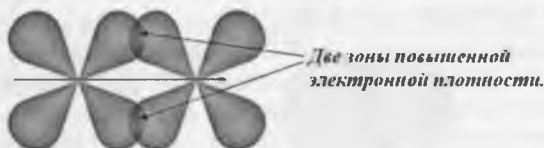


Рис. 4.18. Образование π -связи при перекрывании двух d -атомных орбиталей

В линейной молекуле ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (имеются σ -связи между атомами углерода и водорода. Атомы углерода связаны одной σ -связью и двумя π -связями. Следует заметить, что энергия двойной и тройной связей больше, чем энергия одинарной связи, а длина, соответственно, меньше.

4.1.5. Представление о гибридизации атомных орбиталей.

Рассмотрим строение молекулы соединения бериллия с водородом – BeH_2 (гидрид бериллия), в котором водород имеет валентность I, а бериллий валентность II.

Графическое изображение молекулы BeH_2 :



В этом соединении атом водорода ${}_1\text{H } 1s^1$, в котором единственный электрон расположен на сферической атомной орбитали, соединяется с атомом бериллия.

Электронно-графическая формула атома водорода :
Форма орбитали атома водорода:



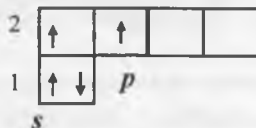
Электронная формула атома бериллия: ${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2$

Электронно-графическая формула
и форма орбитали атома
бериллия:



Как видно из электронно-графической формулы, атом бериллия не имеет неспаренных электронов и валентность бериллия в основном состоянии равна нулю. Валентность, равную двум, атом бериллия, проявляет в возбужденном состоянии – $4\text{Be}^* 1s^2 2s^1 2p^1$:

Электронно-графическая формула атома бериллия в возбужденном состоянии:



Валентность II

Таким образом, у атома бериллия в образовании химической связи должны были бы участвовать электроны, находящиеся на двух разных атомных орбиталях – $2s$ и $2p$ и имеющих различную форму и различную энергию. Однако, энергии каждой из двух связей в молекуле BeH_2 имеют одинаковые значения. Выравнивание энергий различных атомных орбиталей обусловлено явлением *гибридизации*.

Гибридизация это явление, при котором из двух или большего числа атомных орбиталей различных энергий и различной формы образуется такое же число видоизмененных орбиталей, обладающих одинаковой энергией.

В нашем случае, в гибридизации участвуют атомные орбитали одного s - и одного p - электронов sp -гибридизация (рис. 4.19).

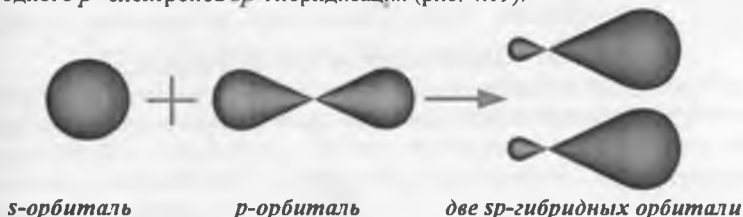


Рис. 4.19. Формы исходных и гибридизованных орбиталей атома бериллия

При такой гибридизации образуются 2гибридные орбитали, которые расположены на одной оси и ориентированы друг к другу под углом 180° (рис. 4.20).

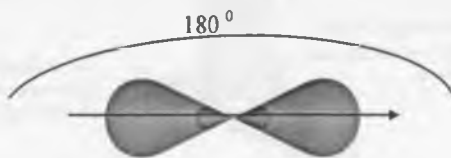


Рис. 4.20. Расположение двух и sp - гибридизованных орбиталей в пространстве

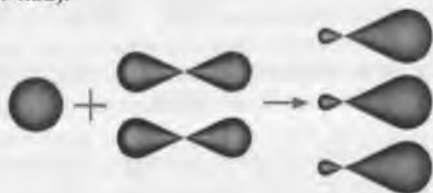
Такое расположение гибридных орбиталей определяет линейную форму молекулы. Две сферических орбитали двух атомов водорода перекрываются с двумя sp -гибридными орбиталями бериллия (рис. 4.21).



Рис. 4.21. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле BeH_2

Примеры химических соединений, для которых характерна sp -гибридизация: BeCl_2 , BeH_2 , CO , CO_2 , HCN . Также sp -гибридизация наблюдается во всех ацетиленовых углеводородах (алкинах) и некоторых других органических соединениях.

В sp^2 -гибридизации участвуют атомные орбитали одного s - и двух p -электронов (рис. 4.22).



s -орбиталь две p -орбитали три sp^2 -гибридных орбитали

Рис. 4.22. Формы орбиталей при sp^2 -гибридизации

В результате гибридизации образуются три гибридные sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 4.23).



Рис. 4.23. Расположение орбиталей в пространстве при sp^2 -гибридизации

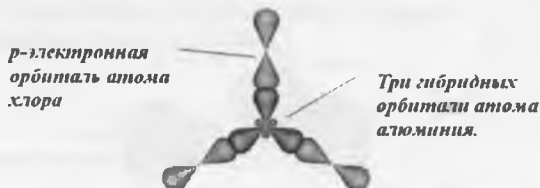


Рис. 4.24. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле AlCl_3
Форма молекулы, имеющей три гибридные sp^2 -орбитали, представляет

собой плоский треугольник. Такую форму имеет, например, молекула хлорида алюминия AlCl_3 . Схема перекрывания электронных орбиталей в этой молекулы показана на рис. 4.24.

Примерами других соединений, в которых имеет место sp^2 -гибридизация, являются молекулы: BCl_3 , SO_3 , BF_3 и ионы: CO_3^{2-} , NO_3^- . Кроме того, sp^2 -гибридизация характерна для всех этиленовых углеводородов (алкенов), карбоновых кислот, ароматических углеводородов (аренов) и других органических соединений.

Например, в молекуле этилена (C_2H_4) оба атома углерода, находящиеся в возбужденном состоянии (sp^2 -гибридизация), связаны друг с другом двойными химическими связями, образуя одну σ -связь и одну π -связь. Еще по две σ -связи каждый атом углерода образует при соединении с атомами водорода.

В sp^3 -гибридизации принимают участие одна s - и три p - атомные орбитали (рис.4.25).

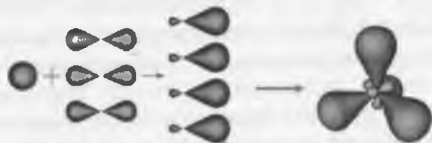


Рис. 4.25. Образование sp^3 -гибридных орбиталей

Из четырех обычных атомных орбиталей образуется такое же число видоизмененных гибридных орбиталей, которые симметрично ориентированы в пространстве под углом $109^\circ 28'$. Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой образован sp^3 -гибридными орбиталями – тетраэдр.

Схема перекрывания электронных облаков в молекуле метана (CH_4), в которой атом углерода находится в sp^3 -гибридизации, представлена на рис. 4.26.

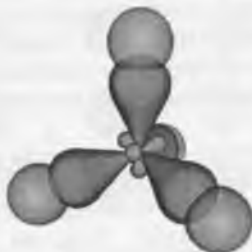


Рис. 4.26. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле метана CH_4

Примеры соединений, для которых характерна sp^3 -гибридизация: NH_3 , POCl_3 , SO_2F_2 , SOBr_2 , NH_4^+ , H_3O^+ . Такой тип гибридизации имеет место во всех предельных углеводородах (алканы, циклоалканы). Следует иметь в виду, что не всегда пространственная конфигурация молекулы, имеющей sp^3 тип гибридизации, соответствует тетраэдру.

Например, в молекуле аммиака (NH_3) валентность атома азота равна трем и его пять электронов внешнего уровня занимают четыре орбитали (одну s и три p). Все они принимают участие в гибридизации (тип гибридизации — sp^3), но только три орбитали (p -орбитали) принимают участие в образовании химической связи. Тетраэдр без одной вершины превращается в пирамиду. Поэтому у молекулы аммиака форма молекулы пирамидальная, угол связи искажается до $107^\circ 30'$. Аналогичные рассуждения о строении молекулы воды (H_2O) приводят нас к тому, что кислород находится в sp^3 гибридном состоянии, а форма молекулы угловая, угол связи составляет $104^\circ 27'$.

4.1.6. Кристаллические решетки твердых тел

Твердые тела могут быть *кристаллическими* и *аморфными*.

Кристаллическими называются твердые тела, для которых характерно строго упорядоченное расположение частиц, приводящее к образованию периодически повторяющейся в пространстве структуры — *кристаллической решетки*. В отличие от них, **аморфные твердые тела** не имеют такого расположения частиц.

Свойства твердых кристаллических веществ во многом зависят от характера связи между образующими его кристаллическую решетку частицами — атомами, молекулами, ионами. В зависимости от вида частиц, образующих кристаллическую решетку твердого тела, различают кристаллы с молекулярной, атомной, ионной и металлической структурой.

Атомными называют кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы. В таких решетках атомы соединены между собой очень прочными ковалентными связями. Примером веществ с таким типом кристаллической решетки могут служить алмаз, кристаллический бор, кремний и германий, а также сложные вещества, например, такие, в состав которых входит оксид кремния: кремнезем, кварц, горный хрусталь и др.

Большинство веществ с атомной кристаллической решеткой имеют очень высокие температуры плавления, они прочны и тверды, практически нерастворимы.

Молекулярными называют кристаллические решетки, в узлах которых располагаются молекулы. Химические связи в этих молекулах могут быть и полярными, и неполярными. Примерами веществ с молекулярными кристаллическими решетками могут быть все вещества, которые при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии, а при низких температурах — твердыми: вода H_2O (лед), оксид углерода (IV) CO_2 (сухой

лед), хлороводород, сероводород, твердые простые вещества, образованные одно – (благородные газы), двух – (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , I_2), трех – (O_3), четырех – (P_4), восьмиатомными (S_8) молекулами.

Большинство твердых органических соединений (исключая соли карбоновых кислот) имеют молекулярные кристаллические решетки.

Несмотря на то, что атомы внутри молекул связаны очень прочными ковалентными связями, между самими молекулами действуют слабые силы межмолекулярного притяжения. Поэтому вещества с молекулярными кристаллическими решетками имеют малую твердость, низкие температуры плавления, высокую летучесть. Молекулярные вещества с малым размером молекул плавятся и кипят при более низких температурах, чем вещества с большими молекулами.

Следует иметь в виду, что реакционная способность веществ с молекулярными кристаллическими решетками зависит не от прочности кристаллической решетки, а от прочности ковалентных связей внутри молекулы.

В узлах **ионных кристаллических решеток** находятся катионы металлов и анионы неметаллов или сложные анионы, например, гидроксид – ион OH^- . Связь между ионами имеет ионный характер. Примерами соединений

с ионными кристаллическими решетками являются оксиды металлов, основания, соли. В этих кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы, и весь кристалл рассматривается как одна гигантская молекула.

По прочности ионные кристаллические решетки уступают атомным, но превосходят молекулярные. Им свойственны сравнительно высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость. Соединения с ионными кристаллическими решетками обычно хорошо растворимы в воде.

Металлическая кристаллическая решетка характерна для металлов.

В металлах существует особый вид химической связи между атомами в кристаллической решетке, называемый **металлической связью** (рис. 4.27).

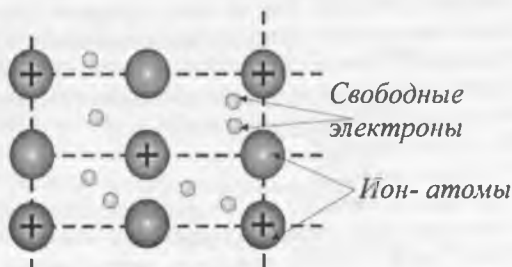


Рис. 4.27. Металлическая связь

Металлическая связь – это химическая связь, при которой

валентные электроны принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла, причем эти электроны способны относительно свободно перемещаться в кристалле металла. Электроны, способные к перемещению в кристалле металла называют «электронным газом».

Между атомами и ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки

металла, существует динамическое равновесие:



Металлическая связь обуславливает особые свойства металлов, например:

- высокая электропроводность,
- высокая теплопроводность,
- способность отражать электромагнитные волны (металлический блеск),
- пластичность.

Следует заметить, что реальные металлы и сплавы чаще характеризуются смешанным видом химической связи между атомами. Например, повышение прочности при легировании или при деформации металлов связано с появлением, наряду с металлической связью, ковалентной связи. При этом происходит определенное понижение пластичности.

Существуют также вещества, в кристаллах которых значительную роль играют различные виды взаимодействия между частицами. Например, в графите атомы углерода связаны друг с другом в одних направлениях ковалентной связью, в других – металлической.

4.2. Вопросы для самоконтроля

1. Как сформулировал периодический закон Д.И. Менделеев?
2. Чем определяется индивидуальность химического элемента?
3. Приведите современную формулировку периодического закона Д.И. Менделеева?
4. Назовите известные Вам частицы, входящие в состав ядра.
5. Какую массу покоя имеет протон, каков его заряд?
6. Какую массу покоя имеет нейтрон, каков его заряд?
7. Какую массу покоя имеет электрон, каков его заряд?
8. Что такое массовое число атома?
9. Что такое изобары?
10. Что такое изотопы?
11. Что такое орбиталь?
12. Что такое энергетический уровень?
13. Что такое главное квантовое число, какие значения оно может принимать?
14. Что в периодической системе соответствует числу заполняемых энергетических уровней?

15. По какой формуле определяется максимальное число электронов на данном энергетическом уровне?

16. Что характеризует орбитальное квантовое число, какие значения оно может принимать?

17. Сколько подуровней энергии может быть на каждом энергетическом уровне?

18. Какую форму имеют s -, p - и d - орбитали?

19. Что характеризует магнитное квантовое число, какие значения оно может принимать?

20. Что характеризует спиновое квантовое число, какие значения оно может принимать?

21. Чему равно число орбиталей на s -, p -, d - и f - подуровнях?

22. Чему равно максимальное число электронов, необходимых для заполнения s -, p -, d - и f - подуровнях?

23. Что такое «спаренные электроны», «неспаренный электрон»?

24. Чему равно максимальное число электронов, находящихся на I, II и III энергетических уровнях?

25. Какой энергетический уровень считается завершенным?

26. Как формулируется принцип (запрет) Паули?

27. Как формулируется правило Гунда?

28. Каков порядок заполнения первых четырех энергетических уровней?

29. Чем определяется периодичность свойств простых веществ и соединений элементов?

30. Что такое период в периодической системе элементов?

31. Чем определяются химические свойства простых веществ?

32. Чем обусловлены и как изменяются металлические свойства в периодической системе элементов?

33. С чем связаны и как изменяются неметаллические свойства элементов в периодической системе элементов?

34. Почему водород занимает особое место в периодической системе элементов?

35. Что такое «возбужденное состояние атома»?

36. Что такое «валентность элемента»?

37. Чем определяется максимальная валентность элемента?

38. Дайте определение понятию «энергия ионизации».

39. Дайте определение понятию «сродство к электрону».

40. Как образуется ковалентная связь между атомами?

41. Что такое «электроотрицательность»?

42. Что такое «ковалентная полярная» и « ковалентная неполярная» связи?

43. В чем заключается донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи?

44. Что такое «дипольный момент»?

45. Чем определяется полярность многоатомных молекул, если связи

между атомами ковалентные полярные?

46. Чем отличается ионная связь от ковалентной полярной?

47. Что такое «гибридизация атомных орбиталей»?

48. Что такое « σ -связь» и « π -связь»?

49. Дайте определение понятию «энергия связи».

50. Какие типы кристаллических решеток твердых тел вам известны?

51. Что такое «металлическая кристаллическая решетка»?

52. Какие свойства характерны для веществ с атомной кристаллической решеткой?

53. Какие свойства характерны для веществ с молекулярной кристаллической решеткой?

4.3. Тесты для контроля знаний по теме «Строение атома»

Вариант № 1

1. Под каким номером указано число энергетических уровней, на которых расположены электроны у атомов с порядковыми номерами 10, 72, 88:

1) 2, 8, 10, 2) 2, 7, 10, 3) 2, 6, 10, 4) 2, 6, 7?

2. Под каким номером указано максимальное число электронов на подуровне, характеризующемся орбитальным квантовым числом $l = 2$:

1) $2\bar{e}$, 2) $6\bar{e}$, 3) $14\bar{e}$, 4) $12\bar{e}$, 5) $10\bar{e}$?

3. Под каким номером приведен химический знак элемента, которому отвечает следующее строение двух последних энергетических уровней $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$:

1) Zn, 2) V, 3) Mn, 4) Ca, 5) Br?

4. Какому элементу отвечает следующая схема распределения электронов по подуровням внешнего квантового слоя

1) Sb, 2) Pb, 3) Ga, 4) Po, 5) Ti?



5. Под каким номером приведен химический знак галогена, максимальная валентность для которого не совпадает с номером группы:

1) F, 2) Cl, 3) Br, 4) I, 5) At?

Ответы см. на стр. 156.

Вариант № 2

1. Под каким номером приведены значения магнитного квантового числа для f -подуровня:

1) 0, 2) $-1, 0, +1$, 3) $-2, -1, 0, 1, 2$, 4) $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$?

2. Под каким номером указан элемент, последний электрон которого занял подуровень $4d^2$:

1) Zr, 2) Ti, 3) Nb, 4) V, 5) Mo?

3. К какой группе периодической системы принадлежит атом, электронная структура которого описывается следующей формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$:

1) IV группа, главная подгруппа, 2) VI группа, главная подгруппа,

3) VI группа, побочная подгруппа, 4) IV группа, побочная подгруппа,

5) V группа, главная подгруппа?

4. Под каким номером указан химический знак элемента, обладающего наибольшим сродством к электрону:

1) N, 2) F, 3) Li, 4) C, 5) Be?

5. Под каким номером указан химический знак галогена, максимальная валентность которого не совпадает с номером группы:

1) Cl, 2) Be, 3) I, 4) At, 5) F?

Ответы см. на стр. 156.

Вариант № 3

1. Краткая электронная формула некоторого элемента: $\dots 4s^2 4p^2$. Под каким номером приведен химический знак этого элемента:

1) Pb, 2) Si, 3) Sn, 4) Ge, 5) Ti?

2. Под каким номером указан подуровень, которому соответствует значение побочного (орбитального) квантового числа $\ell = 3$:

1) p – подуровень, 2) f – подуровень,

3) d – подуровень, 4) s – подуровень?

3. Под каким номером указана группа ионов, имеющих электронную структуру инертных газов:

1) Na^+ , Mn^{2+} , 2) Na^+ , F^- , Mn^{2+} ,

3) Na^+ , F^- , 4) Mn^{2+} , F^- ?

4. Под каким номером указано электронное семейство, к которому относится элемент с порядковым номером 26:

1) d – семейство, 2) f – семейство,

3) s – семейство, 4) p – семейство?

5. Под каким номером указаны подуровни, на которых находятся валентные электроны у атома хрома в невозбужденном состоянии:

1) $4s$, 2) $3d, 4s$, 3) $3d$, 4) $4s, 4p$, 5) $3p, 3d$?

Ответы см. на стр. 156.

4.4. Вопросы и упражнения для самоподготовки по теме «Строение атома. Химическая связь»

1. Чему равно число протонов в ядре атома:
1) номеру группы, 2) номеру периода,
3) числу валентных электронов, 4) порядковому номеру элемента?
2. Чему равно общее число электронов в атоме элемента циркония?
3. Чему равно число нейтронов в ядре атома $^{40}_{20}\text{Ca}$?
4. Чему равно число протонов в ядре атома $^{40}_{20}\text{Ca}$?
5. Чему равно число электронов в ионе Al^{3+} ?
6. Чему равен порядковый номер элемента $^{184}_{110}\text{U}$, в ядре которого содержится 110 нейтронов?
7. В ядре атома элемента, находящегося в таблице Д.И. Менделеева под номером 35, содержится 46 нейтронов. Чему равно массовое число для атома этого элемента?
8. Какой из приведенных ниже рядов элементов состоит только из изотопов:
1) ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca 2) ^{41}Sc , ^{41}K , ^{41}Ca
3) ^{16}O , ^{32}S , ^{12}C 4) ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O ?
9. Чему равно число энергетических уровней, по которым распределены электроны в атоме:
1) номеру группы 2) номеру периода
3) заряду ядра 4) порядковому номеру элемента?
10. Атом какого химического элемента, из числа приведенных ниже, имеет наименьший радиус:
1) K, 2) Al, 3) Sn, 4) N, 5) O, 6) Se?
11. Какой из приведенных ниже рядов химических элементов характеризуется возрастанием атомных радиусов:
1) Se, S, O 2) Na, Mg, Al 3) C, B, Be 4) Ba, Al, Ga?
12. Чему равно число орбиталей, составляющих s-подуровень?
13. Чему равно число орбиталей, составляющих p-подуровень?
14. Чему равно число орбиталей, составляющих d-подуровень?
15. Чему равно максимальное число электронов, находящихся на d-подуровне?
16. Какой из элементов – калий, натрий, кальций, магний, бериллий имеет наиболее ярко выраженные металлические свойства? В ответе укажите значение заряда ядра атома этого элемента.
17. Какой из элементов – углерод, азот, кислород, фосфор, мышьяк имеет наиболее ярко выраженные неметаллические свойства? В ответе укажите число протонов в ядре атома этого элемента.
18. Под каким номером приведено распределение электронов по

энергетическим уровням для атома магния:

- 1) 2, 6, 3 2) 2, 8, 2 3) 2, 6, 4 4) 2, 8, 4?

19. Чему равно максимальное число электронов, находящееся на третьем энергетическом уровне?
20. Определите число энергетических уровней у атома элемента с порядковым номером 50.
21. Определите число энергетических уровней у атома элемента с порядковым номером 30.
22. Определите число заполненных подуровней, содержащихся на всех энергетических уровнях у атома элемента с порядковым номером 36.
23. Чему равно общее число полностью заполненных подуровней, содержащихся на всех энергетических уровнях у атома кремния?
24. Сколько элементов, порядковые номера которых приведены ниже, являются s-элементами:

4, 11, 20, 29, 38, 55, 89?

25. Сколько элементов, порядковые номера которых приведены ниже, являются p-элементами:

14, 18, 20, 24, 38, 40, 52, 82?

26. Среди элементов, порядковые номера которых приведены ниже, укажите порядковый номер d-элемента.

4, 11, 20, 29, 38, 55, 89.

27. Чему равен порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева у элемента, имеющего следующую краткую электронную формулу:

$\dots 3s^2 3p^4$?

28. Чему равен порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева у элемента, имеющего следующую краткую электронную формулу:

$\dots 3d^6 4s^2$?

29. Чему равно значение высшей валентности по кислороду для атома элемента с порядковым номером в периодической системе 16?

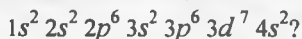
30. Чему равно общее число атомов в молекуле водородного соединения атома химического элемента, имеющего порядковый номер в периодической системе 15?

31. Чему равно общее число электронов на внешнем энергетическом уровне атома элемента с порядковым номером в периодической системе 36?

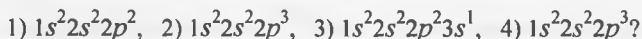
32. Чему равно суммарное число s-электронов в атоме хлора?

33. Чему равно наименьшее значение номера энергетического уровня, на котором существует f-подуровень?

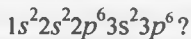
34. Чему равно суммарное число s -электронов в ионе Mg^{2+} ?
35. Напишите электронные формулы следующих ионов: Al^{3+} , F^- . Какому электронейтральному атому соответствуют электронные формулы этих ионов. В ответе укажите заряд ядра атома этого элемента.
36. Чему равно суммарное число p -электронов в атоме Cu ?
37. Чему равно общее число p -электронов в ионе P^{3-} ?
38. Чему равно общее число полностью заполненных энергетических подуровней в S^{2-} ?
39. Напишите электронные формулы следующих ионов: Ca^{2+} , S^{2-} . Какому атому соответствуют электронные формулы этих ионов? В ответе укажите порядковый номер этого атома в Периодической системе Д.И. Менделеева.
40. У какого элемента в большей степени выражены металлические свойства: *калия, цезия, рубидия, серебра, натрия или алюминия*? В ответе укажите число протонов в ядре атома этого элемента.
41. Под каким номером в периодической системе расположен элемент, имеющий следующую электронную формулу:



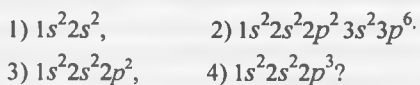
42. Сколько неспаренных электронов содержит атом углерода в нормальном состоянии?
43. Сколько неспаренных электронов содержит атом углерода в возбужденном состоянии?
44. Чему равно число полностью свободных $3d$ -орбиталей у атома скандия?
45. Какая электронная формула соответствует атому углерода находящемуся в возбужденном состоянии:



46. В какой группе периодической системы Д.И. Менделеева расположен элемент, внешний электронный слой которого имеет строение: $.....2s^2 2p^3$?
47. Структура внешнего электронного слоя атома элемента выражается формулой: $....3s^2 3p^5$. В ответе укажите порядковый номер этого элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.
48. Укажите порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева, атом которого имеет следующее электронное строение:



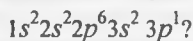
49. Какая электронная формула соответствует электронейтральному атому азота:



50. Какая электронная формула соответствует электронейтральному атому кислорода:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6$, 2) $1s^2 2s^2 2p^4$,
3) $1s^2 2s^2 2p^6 1s^2$, 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$?

51. Укажите порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева, атом которого имеет следующее электронное строение:



52. Какая общая электронная формула соответствует электронному строению последнего энергетического уровня атомов элементов главной подгруппы VI группы:

- 1) $ns^2 np^4$, 2) $ns^2 np^3$, 3) $ns^2 np^6$ 4) $ns^2 np^2$?

53. Сколько энергетических уровней содержит электронная оболочка атома, имеющего в ядре 16 протонов?

54. Сколько энергетических уровней содержит электронная оболочка атома, имеющего в ядре 12 протонов?

55. Сколько неспаренных электронов содержится на внешнем энергетическом уровне у атома алюминия?

56. Укажите номер или сумму условных номеров групп, в которых приведены обозначения частиц, характеризующихся изoeлектронным строением:

- 1) Ne, Ar, 2) F^- , Ne,
4) Mg^{2+} , Na^+ , 8) P^{3-} , S^{2-} ?

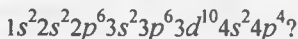
57. Под каким номером указана общая формула, соответствующая электронному строению внешнего энергетического уровня атомов элементов главной подгруппы IV группы:

- 1) $ns^2 np^4$, 2) $ns^2 np^6$, 3) $ns^2 np^2$, 4) $ns^2 np^6$?

58. Чему равно общее число атомов в молекуле высшего оксида элемента, имеющего следующую краткую электронную формулу:



59. Чему равно общее число атомов в молекуле водородного соединения элемента, имеющего следующую электронную конфигурацию:



60. Какая общая формула соответствует электронному строению внешнего энергетического уровня атомов элементов главной подгруппы V группы:

- 1) $ns^2 np^3$, 2) $ns^2 np^1$, 3) $ns^2 np^5$, 4) $ns^2 np^6$?

61. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми

расположены группы химических элементов, характеризующихся возрастанием величины сродства к электрону:

- 1) O, N, C, B, 2) Si, P, S, Cl,
4) Sb, As, P, N, 8) O, S, Se, Te?

62. Какой из элементов – кадмий, кальций, бор, кремний, сера характеризуется наибольшей величиной электроотрицательности? В ответе укажите порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

63. Укажите номер или сумму условных номеров рядов, содержащие символы химических элементов, характеризующихся возрастанием величины относительной электроотрицательности:

- 1) F, Cl, Br, J, 2) Si, P, S, Cl,
4) Li, Na, K, Rb, 8) S, Se, Te, Po?

64. Под каким номером приведена формула водородного соединения, характеризующегося большей устойчивостью:

- 1) NH_3 , 2) PH_3 , 3) SbH_3 , 4) AsH_3 ?

65. Чему равно значение степени окисления серы в молекуле сульфита натрия:

- 1) +4, 2) +6, 3) +2, 4) -2?

66. Чему равно значение степени окисления серы в молекуле сульфата натрия:

- 1) +4, 2) +6, 3) +2, 4) -2?

67. Чему равно значение степени окисления фосфора в молекуле фосфата кальция:

- 1) +4, 2) -3, 3) +3, 4) +5?

68. Чему равно значение степени окисления фосфора в молекуле гидрофосфата кальция:

- 1) +4, 2) +5, 3) +3, 4) -3?

69. Чему равно значение степени окисления водорода в молекуле гидрида кальция:

- 1) +4, 2) +1, 3) +2, 4) -1, 5) -2?

70. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены элементы, имеющие постоянные степени окисления в соединениях:

- 1) Na, 2) H, 4) O, 8) F, 16) Ca?

71. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной неполярной:

1) NH_3 , 2) KCl , 4) F_2 , 8) O_2 , 16) H_2S , 32) NO_2 ?

72. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной полярной:

1) BaCl_2 , 2) KCl , 4) H_2 , 8) O_2 , 16) H_2O , 32) SO_3 ?

73. Чему равно общее число σ – связей между атомами кислорода и фосфора в молекуле дигидрофосфата железа (III)?

74. Чему равно общее число связей между атомами серы и кислорода в молекуле гидросульфата алюминия?

75. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной неполярной:

1) хлор, 2) бромид натрия, 4) иодид калия,

8) хлороводород, 16) водород?

76. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является типично ионной:

1) бромид калия, 2) бром, 4) водород, 8) хлороводород,

16) аммиак, 32) иодид кальция?

77. В молекуле какого из указанных ниже соединений химическая связь между атомами имеет более сильно выраженный ионный характер:

1) оксид серы (IV), 2) хлорид бария, 3) аммиак, 4) хлорид магния?

78. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной неполярной:

1) бром, 2) фтороводород, 4) хлорид калия, 8) кислород,

16) фторид кислорода?

79. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной полярной:

1) сероводород, 2) хлорид цезия, 4) аммиак, 8) хлор, 16) кислород?

80. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых является ковалентной полярной:

1) хлор, 2) вода, 4) фторид калия, 8) кислород, 16) метан?

81. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены молекулы, химическая связь между атомами в которых

одинарная:

1) NO_2 , 2) O_2 , 4) N_2 , 8) H_2 , 16) CO , 32) Cl_2 ?

82. В молекулах каких из указанных ниже соединений химическая связь между атомами тройная:

водород, кислород, азот, хлор, этин, пропен?

83. В каких группах расположены формулы соединений, имеющих одинаковое число двойных связей:

1) Cl_2O , NO , 2) OF_2 , K_2O , 3) OF_2 , H_2O , 4) CO , O_2 ?

84. В каких группах расположены формулы соединений, в каждом из которых электронная плотность смещена к атому кислорода:

1) H_2SO_4 , HClO_4 , 2) F_2O , CO_2 , 3) SO_2 , H_2SO_4 , 4) CO_2 , SO_3 ?

85. Чему равно число σ -связей в молекуле толуола?

86. Чему равно число π -связей в молекуле бутадиена?

87. Чему равно число π -связей в молекуле гексен-2-ина-5?

88. Какие характеристики химической связи, из числа приведенных ниже, справедливы?

1) π -связь разрывается легче, чем σ -связь,

2) σ -связь допускает свободное вращение фрагментов молекул относительно оси связи,

3) σ -связь более прочная, чем π -связь,

4) энергия двойной связи в два раза больше энергии π -связи между теми же атомами.

89. Какие группы формул соединений имеют одинаковое число π -связей:

1) N_2 , C_2H_4 , 2) CO_2 , C_2H_2 , 3) SO_3 , H_2SO_4 , 4) CO_2 , C_2H_4 ?

90. В каком из соединений, название которых приведено ниже, химическая связь между атомами характеризуется наименьшей длиной:

1) этан, 2) этен, 3) этин, 4) бензол?

91. Каким характеристикам соответствует химическая связь в молекуле фтороводорода:

1) одинарная, 2) водородная, 3) ковалентная полярная, 4) σ -типа,

5) образуется при перекрывании s и s электронных облаков?

92. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены характеристики химической связи в воде:

1) в каждой молекуле 2 связи σ -типа,

2) между молекулами связь водородная,

4) ковалентная полярная,

8) угол между связями равен 180° ,

16) образуется при перекрывании s и p электронных облаков?

93. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, в которых валентность и степень окисления кислорода совпадают по абсолютной величине:

1) HNO_3 , 2) N_2O , 4) F_2O , 8) H_2O_2 , 16) KO_2 ?

94. В каких частицах, формулы которых приведены ниже, химическая связь образована по донорно-акцепторному механизму:

1) F_2 , 2) BF_3 , 3) HF , 4) BF_4^- , 5) NH_3 ?

95. В какой группе соединений, формулы которых приведены ниже, ковалентные связи характеризуются уменьшением длины связи:

1) H_2O , H_2S , HF , 2) PH_3 , PCl_3 , PF_3 ,

3) HCl , HBr , HI , 4) CBr_4 , CCl_4 , CF_4 ?

96. Какая из молекул, формулы которых приведены ниже, характеризуется наименьшей длиной связи:

1) Cl_2 , 2) NH_3 , 3) H_2S , 4) SO_2 ?

97. Какие атомные орбитали перекрываются при образовании химической связи в молекуле HF :

1) s и s, 2) s и p, 3) p и p, 4) sp^3 и p?

98. Какой тип гибридизации атомных орбиталей имеет атом бериллия в молекуле хлорида бериллия:

1) sp, 2) sp^2 , 3) sp^3 , 4) атомные орбитали не гибридизованы?

99. Какой тип гибридизации атомных орбиталей имеет атом углерода в молекуле метана:

1) sp, 2) sp^2 , 3) sp^3 , 4) атомные орбитали не гибридизованы?

100. Какой тип гибридизации атомных орбиталей имеет атом углерода в молекуле ацетилена:

1) sp, 2) sp^2 , 3) sp^3 , 4) атомные орбитали не гибридизованы?

101. В каком соединении все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию атомных орбиталей:

1) циклопропан, 2) гексадиен-1,3, 3) бензол, 4) пропан, 5) ксилол?

102. В каком соединении, все атомы углерода имеют sp^3 -гибридизацию атомных орбиталей:

1) бутadiен-1,3, 2) изопентан, 3) толуол,

4) ацетилен, 5) оксид углерода (II)?

103. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены элементы, водородные соединения которых склонны к образованию межмолекулярных водородных связей:

1) Se, 2) C, 3) O, 4) Te, 5) F?

104. Какой элемент образует водородные соединения, склонные к образованию межмолекулярных водородных связей:

1) I, 2) C, 3) Si, 4) P, 5) N?

105. Какое из веществ, названия которых приведены ниже, имеет наибольшую температуру плавления:

1) сахара, 2) лед, 3) хлорид калия, 4) иод, 5) натрий?

106. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми перечислены свойства, характерные для веществ с атомной кристаллической решеткой:

1) легкоплавкие, 2) хрупкие, 4) нелетучие, 8) пластичные,

16) легко диссоциирует в водном растворе?

107. Какой тип кристаллической решетки имеют вещества характеризующиеся высокой электропроводностью:

1) ионная, 2) металлическая, 3) атомная, 4) молекулярная?

4.5. Ответы на задания тестов для самоконтроля по темам «Строение атома. Химическая связь»

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3	
Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
1	4	1	4	1	4
2	5	2	1	2	2
3	3	3	2	3	3
4	2	4	2	4	1
5	1	5	5	5	2

Глава 5

Энергетика химических процессов

5.1. Основы химической термодинамики

Наука, изучающая взаимные превращения энергии, теплоты и работы называется термодинамикой.

Химическая термодинамика – это наука, изучающая энергетику химических и фазовых превращений, а также направление и глубину протекания процессов в физико-химических системах.

Термодинамика рассматривает изменения, происходящие в так называемой термодинамической системе.

Термодинамическая система – это область пространства, обособленная от окружающей среды физическими или воображаемыми границами.

Совокупность одинаковых (по составу, структуре и свойствам) участков системы называется фазой. *Фаза – часть системы, однородная по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.*

Система называется гомогенной, если она однородна во всех точках, и гетерогенной, если ее свойства в разных точках различны. Примерами гомогенных систем являются водные растворы электролитов и смеси газов. Суспензия мела в воде является гетерогенными. В гетерогенных системах обязательно присутствует граница раздела фаз.

Химические вещества, входящие в состав системы, называют компонентами.

По отношению системы к окружающей среде различают:

- **открытые системы** – возможен обмен массой и энергией;
- **закрытые системы** – возможен обмен энергией, но нет обмена массой;
- **изолированные системы** – невозможен обмен энергией и массой.

Свойства термодинамической системы, а также явления, связанные с взаимными превращениями теплоты и работы, описывают при помощи **термодинамических параметров**. К термодинамическим параметрам относят: давление (p), объем (V), температура (T), количество вещества (n) и некоторые другие.

Свойства системы, значения которых принимают вполне определенные значения для любого состояния системы, но при этом не зависят от способа достижения данного состояния, называют **функциями состояния**.

Функциями состояния являются: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (G) и другие.

Внутренняя энергия (U) системы – это суммарная энергия частиц системы без учета потенциальной и кинетической энергий системы как целого. *Внутренняя энергия частиц складывается из кинетической энергии поступательного, колебательного и вращательного движения частиц, а также из потенциальной энергии сил притяжения и отталкивания, действующих между частицами.*

Состояние системы называют **равновесным**, если все параметры остаются постоянными во времени и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии. Если параметры системы постоянны во времени, но имеются потоки вещества и энергии, состояние называют **стационарным**.

Если параметры системы меняются, то равновесие в системе нарушается и протекает **термодинамический процесс**. Если процесс характеризуется постоянством объема, то его называют – **изохорный** ($V = \text{const}$); если постоянным является давление – **изобарный** ($p = \text{const}$); а если температура – **изотермический** ($T = \text{const}$). Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой, называют **адиабатическим**.

Если переход системы из одного состояния в другое и обратно происходит по одному и тому же пути и в окружающей среде не происходит никаких макроскопических изменений, то процесс называют **обратимым**. **Необратимым** называется процесс, который нельзя провести в противоположном направлении через все те же самые промежуточные состояния. К необратимым процессам относятся **самопроизвольные процессы**, т.е. протекающие без постоянного воздействия на систему извне.

Циклическим называется процесс, при котором система возвращается в исходное состояние.

Абсолютное значение величины внутренней энергии определить нельзя ни теоретически, ни экспериментально. Можно лишь рассчитать ее изменение в ходе процесса, которое определяется из соотношения:

$$\Delta U = U (\text{конечное состояние}) - U (\text{начальное состояние})$$

Первый закон термодинамики связывает изменение внутренней энергии с количеством теплоты, подведенной к системе (теплообмен между системой и окружающей средой) и работой, совершаемой системой над окружающей средой.

Первый закон термодинамики имеет следующую формулировку: *изменение внутренней энергии системы ΔU равно разности количества теплоты Q , переданного системе, и работы A , совершаемой системой против внешних сил.*

$$\Delta U = Q - A.$$

На основании первого закона термодинамики также следует, что при различных способах перехода системы из одного состояния в другое, алгебраическая сумма $Q + A$ остается неизменной.

Так, в изохорном процессе, объем остается неизменным ($\Delta V = 0$), и, следовательно, система не совершает работы ($A = p \cdot \Delta V = 0$). Отсюда следует, что в этом случае все количество теплоты, полученное системой, целиком идет на увеличение внутренней энергии системы.

В изобарном процессе работа против внешних сил совершается ($A = p \cdot \Delta V$). Можно записать:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \end{aligned}$$

Величину:

$$U + pV = H$$

называют энтальпией системы.

Энтальпия (H) – термодинамическая функция состояния системы, применяемая для изобарных процессов, учитывающая внутреннюю энергию и энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления.

Энтальпия H – это свойство вещества, являющееся мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Часто энтальпию вещества называют его **теплосодержанием**. Размерность энтальпии – [кДж/моль].

Непосредственно энтальпию измерить нельзя. Возможно измерить только изменение энтальпии в результате протекания процесса ΔH :

$$\Delta H = H \text{ (конечное состояние)} - H \text{ (начальное состояние)}.$$

Таким образом, внутренняя энергия и энтальпия представляют собой взаимно дополняющие друг друга функции состояния системы: первая отражает теплопередачу при постоянном объеме, вторая – при постоянном давлении.

Тепловые эффекты химических реакций. Основы термохимии

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется термохимией. При протекании любых химических реакций происходит разрыв химических связей между атомами в молекулах одних веществ и образование химических связей между атомами в молекулах других веществ. Разрыв химических связей связан с затратами энергии, а образование новых химических связей приводит к выделению энергии. Суммы энергий всех разорванных и всех образованных связей не являются равными, поэтому все реакции проходят либо с выделением, либо с поглощением энергии. Энергия может выделяться или поглощаться в виде звуковых волн, света, работы расширения или сжатия и т.п. В большинстве случаев энергия химической реакции выделяется или поглощается в виде тепла.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции, называется тепловым эффектом реакции.

Тепловой эффект реакции, протекающей в условиях постоянства

давления и постоянства температуры ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), равен изменению *энтальпии системы* ΔH .

Тепловой эффект химической реакции обозначается символами Q или ΔH , причем их значения равны по величине, но противоположны по знаку:
 $+Q = -\Delta H$.

Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются экзотермическими.

Они характеризуются положительным тепловым эффектом ($Q > 0$), и, соответственно, уменьшением энтальпии (теплосодержания) системы ($\Delta H < 0$).

Реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды, т.е. с отрицательным тепловым эффектом ($Q < 0$), и приводящие к росту энтальпии (теплосодержания системы) ($\Delta H > 0$), называются эндотермическими.

Тепловой эффект реакций можно измерить с помощью специальных приборов – калориметров. В качестве основной единицы измерения теплоты в системе СИ установлен *джоуль*. В качестве единицы измерения теплоты ранее использовалась также калория, равная 4,184 Дж.

Термохимические уравнения реакций

Уравнения химических реакций, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются *термохимическими*. При написании термохимических уравнений указывается и агрегатное состояние вещества. Твердое вещество, жидкость и газ обозначаются соответствующими символами – (*тв*), (*ж*) и (*г*), т.к. величина изменения энтальпии зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ и продуктов реакции.

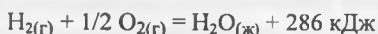
Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж) для одного моля реагента или (реже) для моля продукта реакции.

Например, термохимическое уравнение реакции синтеза аммиака:



показывает, что при взаимодействии 1 моль азота N_2 и 3 моль водорода H_2 образуется 2 моль аммиака NH_3 и выделяется количество теплоты, равное 92,4 кДж ($\Delta H = -92,4 \text{ кДж}$).

Представленное ниже термохимическое уравнение реакции сгорания водорода в кислороде:



показывает, что на 1 моль сгоревшего водорода или на 1 моль образовавшейся воды выделяется 286 кДж теплоты ($Q = 286 \text{ кДж}$, $\Delta H = -286 \text{ кДж}$). Эта реакция является экзотермической и характеризуется значительным тепловым эффектом. Недаром водород считается эффективным топливом будущего.

Размерность скорости для гетерогенных реакций – [моль/л с м²].

Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов:

- *природы реагирующих веществ;*
- *концентрации реагирующих веществ;*
- *давления (для газовых систем);*
- *температуры системы;*
- *площади поверхности (для гетерогенных систем);*
- *наличия в системе катализатора и других факторов.*

Так как каждое химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц, то увеличение концентрации (числа частиц в заданном объеме) приводит к более частым их столкновениям, и как следствие, к увеличению скорости реакции. Зависимость скорости химических реакций от молярных концентраций реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики – *законом действующих масс*, который был сформулирован в 1865 году Н.Н.Бекетовым и в 1867 году К.М.Гульдбергом и П.Вааге.

Закон действующих масс гласит:

скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации каждого вещества, называют *кинетическим уравнением реакции*.

Следует отметить, что закон действующих масс в полной мере применим лишь только к простейшим гомогенным реакциям. Если реакция протекает в несколько стадий, то закон справедлив для каждой из стадий, а *скорость сложного химического процесса определяется скоростью наиболее медленно протекающей реакции, являющейся лимитирующей стадией всего процесса.*

В общем случае, если в элементарную реакцию вступают одновременно m молекул вещества А и n молекул вещества В:



то уравнение для скорости реакции (**кинетическое уравнение**) имеет вид:

$$V = k[A]^m \cdot [B]^n, \text{ где:}$$

k – коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости* химической реакции;

$[A]$ – молярная концентрация вещества А;

$[B]$ – молярная концентрация вещества В;

m и n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Чтобы понять *физический смысл константы скорости реакции*, надо принять в написанных выше уравнениях концентрации реагирующих веществ $[A] = 1$ моль/л и $[B] = 1$ моль/л (либо приравнять единице их



Знание величины температурного коэффициента γ дает возможность рассчитать изменение скорости реакции при увеличении температуры от T_1 до T_2 . В этом случае можно использовать формулу:

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

Очевидно, что при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Влияние температуры на скорость реакции тем значительнее, чем больше значение температурного коэффициента реакции γ .

Следует заметить, что правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния небольших изменений температуры на скорость реакции.

Энергия, необходимая для протекания реакций, может быть обеспечена различными воздействиями: теплота, свет, электрический ток, лазерное излучение, плазма, радиоактивное излучение, высокое давление и т.д.

Реакции могут подразделяться на *тепловые, фотохимические, электрохимические, радиационно-химические* и др. При всех этих воздействиях растет доля активных молекул, которые имеют энергию, равную или большую *минимально необходимой для данного взаимодействия энергии* ($E_{\text{мин}}$).

При столкновении активных молекул вначале образуется так называемый *активированный комплекс*, внутри которого и происходит перераспределение атомов.

Энергия, необходимая для увеличения средней энергии молекул реагирующих веществ до энергии активированного комплекса, называется энергией активации ($E_{\text{акт}}$).

Энергию активации можно рассматривать как некую дополнительную энергию, которую должны приобрести молекулы реагентов, чтобы преодолеть определенный *энергетический барьер*. Таким образом, E_a равна разности между средней энергией реагирующих частиц $E_{\text{исх}}$ и энергией активированного комплекса $E_{\text{мин}}$. Энергия активации определяется природой реагентов. Значение E_a колеблется в пределах от 0 до 400 кДж. Если значение E_a превышает 150 кДж, то такие реакции при температурах, близких к стандартной, практически не протекают.

Изменение энергии системы в ходе реакции может быть графически представлено с помощью следующей энергетической диаграммы (рис. 6.1).

Из энергетической диаграммы видно, что разность между величинами энергии продуктов реакции и энергии исходных веществ, будет представлять из себя тепловой эффект реакции.

$$E_{\text{прод.}} - E_{\text{исх.}} = \Delta H_p$$

Согласно уравнению Аррениуса, чем больше значение энергии

зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

$$V_1 = k [H_2]^2 \cdot [O_2].$$

Если концентрации исходных веществ увеличить в 2 раза, кинетическое уравнение примет вид:

$$V_2 = k (2 [H_2])^2 \cdot 2 [O_2] = 8 k [H_2]^2 \cdot [O_2], \text{ т.е.}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 8, \text{ тогда}$$

при увеличении концентрации исходных веществ в два раза скорость данной реакции возросла в 8 раз.

Ответ. 8.

Пример 3. Как изменится скорость реакции, если общее давление в системе $CH_{4(r)} + 2O_{2(r)} = CO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$, уменьшить в 5 раз?

Решение.

В соответствии с кинетическим уравнением реакции, скорость этой реакции будет определяться:

$$V_1 = k [CH_4] \cdot [O_2]^2.$$

При уменьшении давления в пять раз концентрация каждого из газообразных веществ уменьшится также в пять раз. Кинетическое уравнение реакции в этих условиях будет следующим:

$$V_2 = k \cdot 1/5 [CH_4] \cdot 1/5 [O_2]^2 = 1/125 k [CH_4] \cdot [O_2]^2$$

Сравнивая скорости реакций до и после изменения давления

$$\frac{V_2}{V_1} = 125$$

можно определить, что скорость реакции уменьшилась в 125 раз.

Ответ. 125.

Пример 4. Как изменится скорость реакции, характеризующейся температурным коэффициентом реакции, равным 3, если температура в системе повысилась с 20 до 60°C?

Решение. В соответствии с правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad \frac{V_{60}}{V_{20}} = 3^{\frac{60 - 20}{10}} = 3^4 = 81.$$

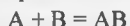
При повышении температуры на 40°C скорость данной реакции возросла в 81 раз.

Ответ. 81.

6.1.3. Вопросы и упражнения для самоподготовки Скорость химических реакций

катализ (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и каталитический процесс идет на поверхности раздела фаз).

Для объяснения механизма гомогенного катализа наибольшее распространение получила **теория промежуточных соединений** (предложена французским исследователем Сабатье и развита в работах русского ученого Н.Д. Зелинского). Согласно этой теории медленно протекающий процесс, например, реакция:



в присутствии катализатора протекает быстро, но в две стадии. В первой стадии процесса образуется промежуточное соединение одного из реагентов с катализатором $A \cdot kat$.

Первая стадия:



Полученное соединение на второй стадии образует с другим реагентом активированный комплекс $[A \cdot kat \cdot B]$, который превращается в конечный продукт AB с регенерацией катализатора kat .

Вторая стадия:

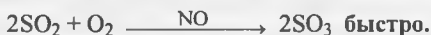


Промежуточное взаимодействие катализатора с реагентами, направляет процесс на новый путь, характеризующийся более низким энергетическим барьером. Таким образом, **механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции за счет образования промежуточных соединений.**

Примером может служить медленно протекающая реакция:



При промышленном нитрозном способе получения серной кислоты в качестве катализатора используется оксид азота (II), что значительно ускоряет реакцию:



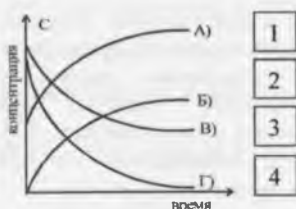
В присутствии катализатора (NO) реакция протекает быстро в две стадии:



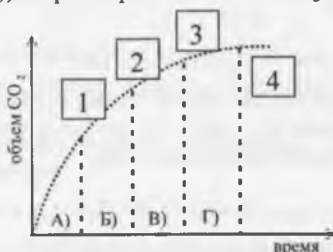
Гомогенными катализаторами часто служат растворы кислот, оснований и солей (прежде всего солей *d*-элементов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.).

В случае гетерогенного катализа реагенты и катализатор образуют несколько фаз. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз: обычно на поверхности раздела между твердой и жидкой или твердой и газовой фазами.

Например, синтез аммиака из азота и водорода осуществляют с помощью катализатора, представляющего собой смесь металлического железа с добавками оксида калия и алюминия.



8. На графике приведено изменение во времени объема CO_2 , образующегося при разложении CaCO_3 . Под каким номером показан интервал времени (1–4), скорость разложения CaCO_3 в котором наименьшая?



9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены реакции, скорость которых не зависит от того, по какому веществу ее вычисляют?

- 1) $\text{H}_2 + \text{S}_{(\text{пары})} \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{S}$,
- 2) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3$,
- 4) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{O}$,
- 8) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{кат} \xrightarrow{t} 2\text{SO}_3$.

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены факторы, влияющие на скорость реакции:

- 1) природа реагирующих веществ,
- 2) концентрация реагирующих веществ,
- 4) температура реакционной системы,
- 8) присутствие катализатора в реакционной системе.

11. Основной закон химической кинетики устанавливает зависимость скорости реакции от:

- 1) температуры реагирующих веществ,
- 2) концентрации реагирующих веществ,
- 3) природы реагирующих веществ,
- 4) времени протекания реакции.

12. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены верные высказывания. Химическая кинетика:

- 1) раздел физики,
- 2) изучает скорость химической реакции,

17. Что понимают под термином «скорость гомогенной химической реакции»?
18. Что понимают под термином «скорость гетерогенной химической реакции»?
19. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
20. Сформулируйте основной закон химической кинетики.
21. Что представляет из себя константа скорости химических реакций?
22. От каких факторов зависит константа скорости химических реакций?
23. Концентрации каких веществ не включается в кинетическое уравнение химических реакций?
24. Как зависит скорость химической реакции от давления?
25. Как зависит скорость химической реакции от температуры?
26. Как формулируется «Правило Вант-Гоффа»?
27. Что представляет из себя «температурный коэффициент химической реакции»?
28. Дайте определение понятию «энергия активации».
29. Дайте определение понятию «катализатор химической реакции»?
30. Что представляет из себя гомогенный катализ?
31. Что представляет из себя гетерогенный катализ?
32. Как объясняется механизм действия катализатора при гомогенном катализе?
33. Приведите примеры каталитических реакций.
34. Что такое ферменты?
35. Что такое промоторы?

6.1.2. Примеры решения типовых задач по теме «Химическая кинетика»

Пример 1. От площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ зависит скорость реакции:

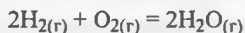
- 1) серной кислоты с раствором хлорида бария,
- 2) горения водорода в хлоре,
- 3) серной кислоты с раствором гидроксида калия,
- 4) горения железа в кислороде.

Решение.

От площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ зависит скорость гетерогенных реакций. Среди приведенных реакций гетерогенной реакцией, т.е. характеризующейся наличием разных фаз, является реакция горения железа (твердая фаза) в кислороде (газовая фаза).

Ответ. 3.

Пример 2. Как изменится скорость реакции



при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

Решение.

Запишем кинетическое уравнение реакции, устанавливающее

3) 0,045; 0,045,

4) 0,45; 0,45.

20. На сколько градусов нужно нагреть систему, чтобы скорость протекающей в ней реакции увеличилась в 2–4 раза?

1) 150, 2) 10, 3) 200, 4) 50.

21. Скорость реакции при 20°C равна 0,2 моль/л·с. Определите скорость реакции при 60°C (моль/л·с), если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

1) 16,2, 2) 32,4, 3) 8,1, 4) 4,05.

22. Эмпирическую зависимость скорости реакции от температуры верно отражает уравнение:

$$1) v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{10}{t_2 - t_1}},$$

$$2) v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

$$3) v_{t_1} = v_{t_2} \cdot \gamma^{\frac{10}{t_2 - t_1}},$$

23. Скорость реакции при 20°C равна 0,08 моль/л·с. Вычислите скорость реакции при 0°C (моль/л·с), если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

1) 0,16, 2) 0,04, 3) 0,02, 4) 0,002.

24. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 40°C, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

1) 64, 2) 243, 3) 81, 4) 27.

25. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 64 раза, если температурный коэффициент скорости реакции равен 4?

1) 60, 2) 81, 3) 27, 4) 30.

26. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если известно, что при повышении температуры на 50°C скорость реакции возрастает в 32 раза.

1) 3, 2) 2, 3) 4, 4) 2,5.

27. Причиной роста скорости реакции с ростом температуры является увеличение:

1) скорости движения молекул,

2) числа столкновений между молекулами,

3) доли активных молекул,

4) стабильности молекул продуктов реакции.

1. В зависимости от физического состояния реагирующих веществ химические реакции подразделяют на:

- 1) экзотермические и эндотермические,
- 2) обратимые и необратимые,
- 3) каталитические и некаталитические,
- 4) гомогенные и гетерогенные.

2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены гомогенные реакции:

- 1) $\text{CO} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\quad}$,
- 2) $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow$,
- 4) $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_{3(\text{ж})} \rightarrow$,
- 8) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{\quad}$.

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены выражения, с помощью которых можно вычислить скорость гомогенной реакции:

1) $\frac{\Delta C}{\Delta t}$, 2) $\frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t}$, 4) $\frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t}$, 8) $\frac{V \cdot \Delta t}{\Delta v}$.

4. Единицей измерения скорости гомогенной реакции может быть:

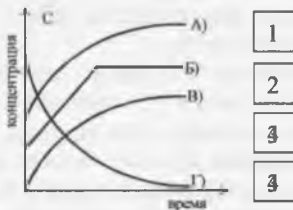
- 1) моль/л·с,
- 2) моль/с,
- 3) моль/л,
- 4) л/моль·с.

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены справедливые выражения. В ходе гомогенной реакции

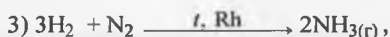


- 1) концентрации A и B убывают,
- 2) концентрация C возрастает быстрее, чем концентрация D ,
- 4) концентрация B убывает быстрее, чем концентрация A ,
- 8) скорость реакции остается постоянной.

6. Под каким номером показана линия, верно отражающая изменение во времени концентрации образующегося в реакции вещества:



7. Изменение во времени концентрации исходного вещества в реакции, протекающей до конца, верно описывает кривая:



35. Механизм действия катализатора верно отражает высказывание. Катализатор:

- 1) увеличивая кинетическую энергию исходных частиц, увеличивает число их столкновений,
- 2) образует с исходными веществами промежуточные соединения, легко превращающиеся в конечные вещества,
- 3) не взаимодействуя с исходными веществами, направляет реакцию по новому пути,
- 4) уменьшая кинетическую энергию исходных частиц, увеличивает число их столкновений.

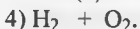
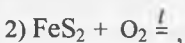
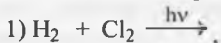
36. Роль промотора в каталитической реакции состоит в том, что он:

- 1) уменьшает активность катализатора,
- 2) увеличивает активность катализатора,
- 3) ведет реакцию в желаемом направлении,
- 4) защищает катализатор от каталитических ядов.

37. Ферменты:

- 1) биологические катализаторы,
- 2) имеют белковую природу,
- 3) не отличаются специфичностью действия,
- 4) ускоряют биохимические процессы в живых организмах.

38. Гетерогенной является реакция:



39. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Чтобы увеличить скорость горения угля: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, необходимо:

- 1) увеличить концентрацию O_2 ,
- 2) увеличить концентрацию угля,
- 4) измельчить уголь,
- 8) увеличить концентрацию углекислого газа.

40. Если реагирующее вещество А взято в реакцию: $\text{A}_{\text{т}} + \text{X}_{\text{газ}} \rightarrow$ в твердом состоянии, то на скорость реакции влияет:

- 1) концентрация А,
- 2) площадь поверхности соприкосновения А с Х,
- 3) молярная масса А,
- 4) концентрация вещества Х.

41. Размерностью скорости гетерогенной реакции является:

- 4) использует закон действующих масс,
8) изучает зависимость скорости реакций от условий их протекания.

13. Я.Х. Вант-Гофф:

- 1) первый лауреат Нобелевской премии по химии,
2) изучал зависимость скорости реакции от температуры,
3) изучал зависимость скорости реакции от концентрации веществ,
4) сформулировал закон действующих масс.

14. В одинаковых условиях быстрее протекает реакция:

- 1) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,
2) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,
3) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,
4) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

15. Скорость выделения водорода наибольшая в реакции:

- 1) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (5-процентный р-р) $\rightarrow$,
2) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (10-процентный р-р) $\rightarrow$,
3) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (15-процентный р-р) $\rightarrow$,
4) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (30-процентный р-р) $\rightarrow$.

16. Концентрация реагирующего вещества не влияет на скорость реакции, если это вещество в реакцию взято в:

- 1) твердом состоянии,
2) газообразном состоянии,
3) растворенном состоянии.

17. Вычислите среднюю скорость реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ (моль/л·с), если известно, что исходная концентрация А составляла 0,8 моль/л, а через 10 секунд стала 0,6 моль/л.

- 1) 0,2, 2) 0,01, 3) 0,1, 4) 0,02.

18. На сколько моль/л уменьшились концентрации веществ

А и В в реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$, если известно, что за это же время концентрация С увеличилась на 4,5 моль/л?

ΔC_A :	ΔC_B :
1) 1;	2,
2) 1,5;	3,
3) 3;	1,5,
4) 2;	1.

19. Вычислите среднюю скорость реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ (моль/л·с), если известно, что исходная концентрация СО составляла 0,60 моль/л, а через 10 секунд стала 0,15 моль/л. На сколько моль/л изменилась за этот промежуток времени концентрация CO_2 ?

- 1) 0,045; 0,45,
2) 0,045; 0,90,

Рассмотрим особенности протекания обратимых процессов на примере системы, которая, в общем виде, имеет вид:



При условии, что прямая $\rightarrow$ и обратная $\leftarrow$ реакции протекают в одну стадию, согласно закону действующих масс значения скоростей для прямой ($V_{\text{прям}}$) и обратной ($V_{\text{обр}}$) реакций описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$V_{\text{прям}} = k_{\text{прям}}[A]^m \cdot [B]^n$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[C]^p \cdot [D]^q,$$

где $k_{\text{прям}}$ и $k_{\text{обр}}$ – константы скорости, соответственно, прямой и обратной реакций.

В начальный момент времени (см. рис. 6.2) концентрации исходных веществ $[A]$ и $[B]$, а следовательно, и скорость прямой реакции имеют максимальное значение. Концентрации продуктов реакции $[C]$ и $[D]$ и скорость обратной реакции в начальный момент равны нулю.



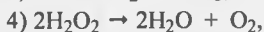
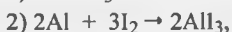
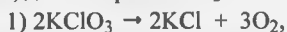
Рис. 6.2. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени их протекания.

В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, что приводит к снижению скорости прямой реакции. Концентрации же продуктов реакции, а, следовательно, и скорость обратной реакции возрастают. Наконец, наступает момент, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние системы, при котором $V_{\text{прям.}} = V_{\text{обр.}}$ называется химическим равновесием. Это равновесие является *динамическим*, поскольку в системе имеет место двусторонняя реакция – в прямом (A и B – реагенты, C и D – продукты) и в обратном (A и B – продукты, C и D – реагенты) направлениях.

В обратимой системе, находящейся в состоянии равновесия, концентрации всех участников процесса называются равновесными концентрациями, так как при этом постоянно и с одинаковой скоростью протекают как прямая, так и обратная реакции.

28. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены реакции, для которых MnO_2 является катализатором:



29. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. С помощью каталитических реакций

в промышленности получают:

1) соляную кислоту,

2) серную кислоту,

4) аммиак,

8) азотную кислоту.

30. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Катализатор:

1) участвует в реакции,

2) используется только в твердом состоянии,

4) не расходуется в ходе реакции,

8) в своем составе обязательно содержит атом металла.

31. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. В качестве катализаторов используются:



32. Вещества, уменьшающие активность катализатора, называются:

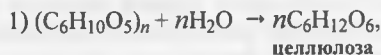
1) промоторами,

2) регенераторами,

3) ингибиторами,

4) каталитическими ядами.

33. Каталитической не является реакция:



34. Под каким номером приведено уравнение гомогенного катализа:



произведение), и тогда:

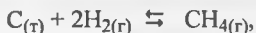
$$V = k$$

Отсюда ясно, что **константа скорости реакции k численно равна скорости реакции, в которой концентрации реагирующих веществ (или их произведение в кинетических уравнениях) равны единице.**

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от значения концентрации реагентов.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение для скорости химической реакции не включается.

Например, в реакции синтеза метана:



согласно закону действующих масс, скорость реакции определяется только концентрацией водорода, а площадь поверхности твердого углерода учитывается константой скорости химической реакции k . Кинетическое уравнение для этой реакции будет иметь вид:

$$V = k[H_2]^2.$$

Если реакция протекает в газовой фазе, то существенное влияние на ее скорость оказывает изменение давления в системе, так как изменение давления в газовой фазе приводит к пропорциональному изменению концентрации. Так, увеличение давления приводит к пропорциональному росту концентрации, а уменьшение давления, соответственно, снижает концентрацию газообразного реагирующего вещества.

Изменение давления практически не влияет на концентрацию жидких и твердых веществ (конденсированное состояние вещества) и не оказывает влияния на скорость реакций, протекающих в жидкой или твердой фазах.

Химические реакции осуществляется за счет соударения частиц реагирующих веществ. Однако, далеко не всякое столкновение частиц реагентов является **эффективным**, т.е. ведет к образованию продуктов реакции. Только частицы, обладающие повышенной энергией – **активные частицы**, способны осуществить акт химической реакции. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия частиц и увеличивается число активных, следовательно, возрастает скорость химических процессов.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции возрастает в два - четыре раза.**

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ где:}$$

V_1 – скорость реакции при начальной температуре системы t_1 , V_2 – скорость реакции при конечной температуре системы t_2 ,

γ – температурный коэффициент реакции (коэффициент Вант-Гоффа), равный $2 \div 4$.

- 1) моль/л, 2) моль/см³·с,
3) моль/л·с 4) моль/см²·с.

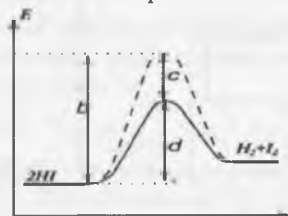
42. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Принцип кипящего слоя используют:

- 1) для увеличения поверхности соприкосновения реагентов,
2) при обжиге колчедана,
4) в ходе каталитического крекинга нефтепродуктов,
8) для регенерации активности катализатора.

43. Наименьшую энергию активации имеет реакция, описываемая схемой:

- 1) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$, 2) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,
3) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$, 4) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

44. На графике приведены энергетические диаграммы некаталитической и каталитической реакции разложения иодоводорода. Изменение энергии активации отражает энергетический отрезок:



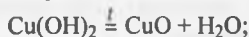
- 1) b, 2) c, 3) d, 4) b-c.

45. Наибольшую энергию активации имеет реакция, описываемая схемой:

- 1) $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$,
2) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$,
3) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$,
4) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

6.2. Химическое равновесие

Наряду с практически необратимыми химическими реакциями:



известны многочисленные процессы, когда химическое превращение не доходит до конца, а возникает равновесная смесь всех участников и продуктов реакции, находящихся как в левой, так и в правой частях стехиометрического уравнения реакции. Так, при стандартных условиях обратимой является система:



активации $E_{\text{акт}}$, тем в большей степени константа скорости химической реакции k зависит от температуры:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{(R \cdot T)}}, \text{ где:}$$

E – энергия активации (Дж/моль),

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура в К,

A – константа Аррениуса,

$e = 2,718$ – основание натуральных логарифмов.

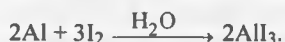


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции:

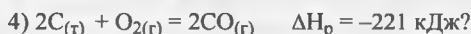
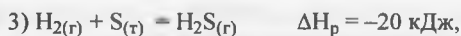
$E_{\text{исх}}$ – средняя энергия исходных веществ; $E_{\text{прод}}$ – средняя энергия продуктов реакции; $E_{\text{мин}}$ – энергия активированного комплекса; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации; ΔH_p – тепловой эффект химической реакции

Катализаторы – это вещества, которые повышают скорость химической реакции. Они вступают во взаимодействие с реагентами с образованием промежуточного химического соединения и освобождаются в конце реакции. Влияние, оказываемое катализаторами на химические реакции, называется катализом.

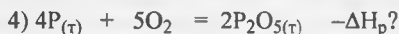
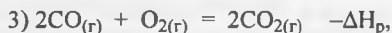
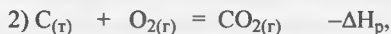
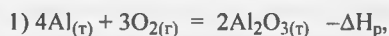
Например, смесь порошка алюминия и кристаллического йода при комнатной температуре не обнаруживает заметных признаков взаимодействия, но достаточно капли воды, чтобы вызвать бурную реакцию:



Различают **гомогенный катализ** (катализатор образует с реагирующими веществами гомогенную систему, например, газовую смесь) и **гетерогенный**



28. Теплота сгорания равна теплоте образования в реакции:



29. Сколько теплоты (кДж) выделится при сгорании в кислороде 33,6 л водорода (н.у.), если известно, что теплота образования паров воды равна 42 кДж/моль:

1) 181,5, 2) 63, 3) 242, 4) 484?

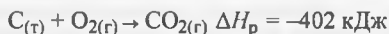
30. Вычислите значение энтальпии образования CO_2 (кДж/моль), если известно, что при сгорании угля выделилось 100,5 кДж теплоты и образовалось 11 г CO_2 . $M_r(\text{CO}_2) = 44$:

1) -603, 2) -201, 3) -40,2, 4) -402?

31. Вычислите величину изменения энтальпии в реакции сгорания (кДж/моль), если известно, что при сжигании 135 г Al выделяется 7910 кДж теплоты. $\Delta_f H(\text{Al}) = 27$:

1) -316,4, 2) -3164, 3) -4164, 4) -1582?

32. На основании термохимического уравнения



вычислите массу (г) образовавшегося CO_2 , если известно, что при этом выделилось 80,4 кДж теплоты. $M_r(\text{CO}_2) = 44$:

1) 2,2, 2) 4,4, 3) 8,8, 4) 44?

оксид углерода (IV). В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции 1 равен сумме тепловых эффектов реакций 2 и 3:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Используя закон Гесса можно вычислить тепловой эффект промежуточной стадии реакции, если известны общий тепловой эффект реакции и тепловые эффекты других ее промежуточных стадий.

Например, непосредственное экспериментальное определение теплового эффекта реакции окисления углерода в оксид углерода (II) ΔH_2 (реакция 2) осуществить практически невозможно (при сгорании образуется смесь оксидов). Зная легко определяемые тепловые эффекты ΔH_1 (реакция 1) и ΔH_3 (реакция 3) на основании закона Гесса легко рассчитать тепловой эффект ΔH_2 промежуточной стадии (реакция 2):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Из закона Гесса следует два важных следствия.

Следствие первое.

Энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпию реакции называют *стандартной*.

Условия считаются стандартными, если:

1) в реакции участвуют индивидуальные вещества в их наиболее устойчивых модификациях;

2) концентрации реагентов составляют 1 моль вещества на 1 кг растворителя;

3) давление соответствует 101325 Па (или 1 атм, или 760 мм рт. ст.).

4) температура соответствует 298 К (или 25°C).

За стандартное состояние принимается наиболее устойчивое состояние вещества (устойчивая модификация – для веществ в конденсированном состоянии; состояние идеального газа – для газов), в котором оно существует при давлении 101,3 кПа. Стандартную термодинамическую величину обозначают верхним индексом ⁰, температуру указывают нижним индексом. Так, значение стандартной энтальпии реакции, измеренной при $p = 101325$ Па и $T = 298$ К обозначается:

$$\Delta H_{298}^0$$

Стандартной энтальпией образования вещества называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К). Она измеряется в кДж/моль.

быть достаточно сложным и включать в себя целый ряд элементарных реакций. *К сложным химическим реакциям относятся обратимые, параллельные, последовательные и другие многостадийные реакции (цепные реакции, сопряженные реакции и пр.).*

Если скорости различных стадий химической реакции существенно различаются, то скорость сложной реакции в целом определяется скоростью самой медленной ее стадии. Такую стадию (элементарную реакцию) называют **лимитирующей стадией**.

В зависимости от фазового состояния реагирующих веществ, различают два типа химических реакций: **гомогенные** и **гетерогенные**.

Фазой называется часть системы, отличающаяся по своим физическим и химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела. Системы, состоящие из одной фазы, называются **гомогенными системами**, из нескольких фаз – **гетерогенными**. Примером гомогенной системы может быть воздух, представляющий собой смесь веществ (азот, кислород и др.), находящихся в одинаковой газовой фазе. Суспензия мела (твердого вещества) в воде (жидкость) является примером гетерогенной системы, состоящей из двух фаз.

Соответственно, реакции, в которых взаимодействующие вещества находятся в одной фазе, называются **гомогенными реакциями**. Взаимодействие веществ в таких реакциях происходит по всему объёму реакционного пространства.

К гетерогенным реакциям относят реакции, протекающие на границе раздела фаз. Примером гетерогенной реакции может служить реакция цинка (твёрдая фаза) с раствором соляной кислоты (жидкая фаза). В гетерогенной системе реакция всегда происходит на поверхности раздела двух фаз, так как только здесь реагирующие вещества, находящиеся в разных фазах, могут сталкиваться между собой.

Химические реакции принято различать по их молекулярности, т.е. *по числу молекул, участвующих в каждом элементарном акте взаимодействия*. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Мономолекулярными называются реакции, в которых элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы, например:



Бимолекулярными считаются реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении двух молекул, например:



В тримолекулярных реакциях элементарный акт осуществляется при одновременном столкновении трех молекул, например:



Энтропия – это мера неупорядоченности состояния системы; стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению. По изменению энтропии в ходе реакции можно судить о переходе системы от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному или наоборот.

Энтропия возрастает ($\Delta S > 0$) с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п.

Процессы, связанные с упорядоченностью системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация), сопровождаются уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Измеряется энтропия в Дж/(моль·К).

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) *равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*. Изменение энтропии в результате протекания химической реакции

$$aA + bB = cC + dD:$$
$$\Delta S_{x.p.}^0 = (cS_C^0 + dS_D^0) - (aS_A^0 + bS_B^0).$$

Энтропия также является одним из критериев возможности самопроизвольного протекания процесса: *в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии*.

Энергия Гиббса

Самопроизвольное протекание изобарно - изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (ΔG):

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

Размерность энергии Гиббса кДж/моль.

При постоянном давлении и температуре ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) реакция самопроизвольно протекает в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса. Если $\Delta G < 0$, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении в данных условиях невозможно, а возможно протекание обратного процесса. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом направлении, так и в обратном, и система находится в состоянии равновесия.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ($\Delta G_{x.p.}^0$) не зависит от пути процесса и может быть рассчитано по следствию из закона Гесса:

Термохимические уравнения подчиняются закону Лавуазье-Лапласа: *тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.*

Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества. Например, реакция горения водорода в кислороде является экзотермической:



В то же время, реакция разложения воды электрическим током требует затрат энергии и является эндотермической:



Закон Лавуазье-Лапласа является следствием закона сохранения энергии.

Закон Гесса и его следствия

Большинство термохимических расчетов основано на важнейшем законе термохимии, которым является *закон Гесса*. Этот закон, установленный русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г., называют также *основным законом термохимии*.

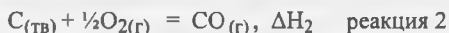
Закон Гесса гласит:

тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Например, тепловой эффект реакции окисления углерода (графит) в оксид углерода (IV) не зависит от того, проводится ли это окисление в одну стадию (при непосредственном сжигании углерода) до углекислого газа:



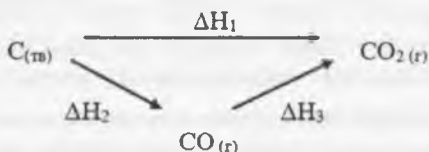
или реакция протекает через промежуточную стадию образования оксида углерода (II):



с последующим дожиганием угарного газа в углекислый газ:



Эти превращения можно представить следующей схемой:



При обоих способах проведения процесса система переходит из одного и того же начального состояния (графит) в одно и то же конечное состояние

в изолированной системе в изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

В состоянии равновесия $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = 0$, значит:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 0 \quad \text{и}$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = T\Delta S_{\text{х.р.}}^0.$$

Если пренебречь изменениями $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ и $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ с увеличением температуры, то можно определить температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

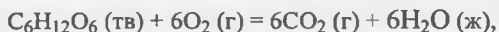
$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{\Delta S_{\text{х.р.}}^0}$$

5.2. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое система? Какие типы систем вы знаете?
2. Перечислите известные Вам термодинамические параметры.
3. Что такое термодинамический процесс? Как называются процессы, протекающие при постоянстве одного из параметров?
4. Какие процессы называют обратимыми? Какие необратимыми?
5. Какие процессы называются самопроизвольными?
6. Какие переменные называют функциями состояния? Перечислите известные вам функции состояния.
7. Что такое внутренняя энергия? Можно ли ее измерить?
8. Сформулируйте I закон термодинамики.
9. Приведите выражение I закона термодинамики для изобарного процесса. Что такое энтальпия?
10. Приведите формулировку II закона термодинамики.
- Что такое стандартная энтальпия образования вещества?
11. Что такое энтропия? Какова ее размерность?
12. Что такое свободная энергия Гиббса? Как ее можно вычисляют? Какие выводы можно сделать на основании значения этой функции?
13. Чему равно значение величины энергии Гиббса химической реакции, находящийся в состоянии равновесия.
14. Какие реакции называют экзотермическими? Какие эндотермическими?
15. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. Что такое стандартная энтальпия образования (сгорания) вещества?

5.3. Примеры решения типовых задач по теме

Пример 1. Реакция окисления глюкозы в организме может протекать так:



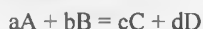
Теплота образования простого вещества, в наиболее устойчивой при стандартных условиях форме, принимается равной 0.

Величина стандартной энтальпии реакции соответствует разности между энтальпиями исходного и конечного состояний реакции:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{кон.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^0$$

Энтальпия конечного состояния определяется суммой стандартных энтальпий (теплот) образования веществ, получившихся в результате реакции. Энтальпия начального состояния определяется суммой стандартных энтальпий (теплот) образования веществ, вступающих в химическую реакцию.

Например, стандартная энтальпия реакции:



определяется по формуле:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = (c\Delta H_{\text{C}}^0 + d\Delta H_{\text{D}}^0) - (a\Delta H_{\text{A}}^0 + b\Delta H_{\text{B}}^0)$$

где ΔH^0 — стандартная энтальпия образования соединения, значение которой приводится в соответствующих таблицах.

Следствие второе.

Энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции (с учетом коэффициентов):

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \Delta H_{\text{сгор. исх.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{сгор. кон.}}^0$$

Стандартная энтальпия сгорания (теплота сгорания) ($\Delta H_{\text{сгор.}}^0$) — это теплота, выделяющаяся при сгорании 1 моль вещества в кислороде при стандартных условиях с образованием оксида элемента в высшей степени окисления. Теплоты сгорания негорючих веществ равны нулю.

Данные по величинам стандартных энтальпий образования и сгорания многих веществ приводятся в справочных таблицах термодинамических величин (см. табл. 17 и табл. 18 приложения).

Два следствия из основного закона термохимии делают термохимические уравнения похожими на математические.

В термохимических уравнениях реакций можно переносить члены из одной части в другую, почленно складывать, вычитать и сокращать формулы химических соединений. Однако, при этом следует учитывать коэффициенты в уравнениях реакций и агрегатное состояние веществ.

Энтропия систем

Энтропия — это термодинамическая функция состояния системы, которая отражает вероятность реализации того или иного состояния системы в процессе теплообмена.

Расчеты показывают, что реакция является эндотермической ($\Delta H > 0$) и сопровождается увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Следует заметить, что большинство реакций разложения, как правило, являются эндотермическими. Возрастание энтропии объясняется, во-первых, увеличением числа частиц, а, во-вторых, образованием газообразного продукта. Исходя из полученных значений искомых величин следует, что энтальпийный фактор препятствует протеканию реакции, а энтропийный, наоборот, способствует. Движущая сила процесса обеспечивается ростом энтропии.

Стандартную энергию Гиббса реакции найдем из соотношения:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \Delta H_{\text{реакции}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}^0 = 177 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot 0,161 \text{ кДж/К} = 129 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 > 0$$

Это означает, что при стандартных условиях реакция в прямом направлении не протекает. Реакцию можно осуществить, если повысить температуру. В этом случае энтропийный фактор будет превышать энтальпийный фактор и энергия Гиббса будет иметь отрицательное значение.

Минимальная температура, отвечающая состоянию равновесия, будет найдена при условии:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = 0, \text{ тогда}$$

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 - T \Delta S_{\text{реакции}}^0 = 0 \quad \text{и}$$

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = T \Delta S_{\text{реакции}}^0$$

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

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{177 \text{ кДж}}{0,161 \text{ кДж/К}} \approx 1100 \text{ К или } 827^\circ \text{С}.$$

5.4. Вопросы и упражнения по теме

«Энергетика химических реакций»

1. При стандартных условиях теплота образования равна нулю для:

- 1) водорода;
- 2) воды;
- 3) пероксида водорода;
- 4) хлорида алюминия.

2. Реакция, уравнение которой $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - Q$, ($+\Delta H$) относится к реакциям:

- 1) эндотермического соединения;
- 2) экзотермического соединения;
- 3) эндотермического разложения;
- 4) экзотермического разложения?

изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, стандартная энергия Гиббса реакции

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = (c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0) - (a\Delta G_A^0 + b\Delta G_B^0),$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль.

Энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. $\Delta G_{x.p.}^0$ имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в кДж.

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

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

T – абсолютная температура,

$\Delta S_{x.p.}^0$ – изменение энтропии.

$\Delta H_{x.p.}$ – изменение энтальпии.

При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, характеризующая теплосодержание системы, и энтропия, характеризующая стремление системы к беспорядку. Уменьшение энтальпии и рост энтропии – две движущих силы любого химического процесса.

Вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину изобарно-изотермического потенциала во многом определяется температурой:

1. При низких температурах преобладает энтальпийный фактор, и самопроизвольно протекают экзотермические процессы ($\Delta H < 0$);

2. При высоких температурах преобладает энтропийный фактор, и самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) (см. табл. 5.1.)

Таблица. 5.1.

Направление протекания реакций при различных значениях ΔH и ΔS .

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции.
ΔH	ΔS	ΔG	
–	+	–	Возможна при любых температурах
+	–	+	Невозможна при любых температурах
–	–	±	Возможна при достаточно низких температурах
+	+	±	Возможна при достаточно высоких температурах

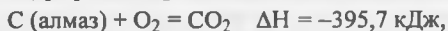
На основании уравнения. Связывающего энергию Гиббса, энтальпию и энтропию можно дать следующую формулировку **второго закона термодинамики:**

1) 58; 2) 116; 3) 1300; 4) 58000?

10. Основным законом термохимии является закон:

- 1) Гей-Люссака;
- 2) Гесса;
- 3) Авогадро;
- 4) Пруста?

11. На основании двух термохимических уравнений



определите, что устойчивее – алмаз или графит:

- 1) графит; 2) алмаз?

12. Какие процессы характеризуются уменьшением энтальпии:

- 1) горение угля на воздухе,
- 2) окисление глюкозы в организме,
- 4) получение негашеной извести обжигом известняка,
- 8) растворение серной кислоты в воде,
- 16) испарение хладагентов (фреон, аммиак) в холодильной установке?

13. Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются:

- 1) экзотермическими,
- 2) реакциями горения,
- 4) эндотермическими,
- 8) реакциями окисления?

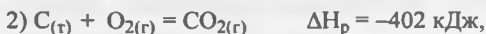
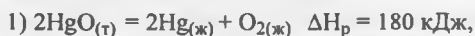
14. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены ответы, соответствующие тепловому эффекту химической реакции:

- 1) это количество поглощенной или выделенной теплоты в ходе реакции,
- 2) измеряется в кДж/моль,
- 4) измеряется в кДж,
- 8) может принимать только положительное значение?

15. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены отличия термохимических уравнений реакций, от химических уравнений:

- 1) тепловой эффект реакции,
- 2) агрегатное состояние исходных и конечных веществ,
- 4) стехиометрические коэффициенты,
- 8) знак = вместо знака $\rightarrow$?

16. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены уравнения экзотермических реакций:



$$\Delta H = -2803 \text{ кДж.}$$

Какое количество теплоты выделится при окислении 800 г глюкозы?

Решение.

$$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль.}$$

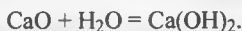
$$\nu(C_6H_{12}O_6) = \frac{m}{M} = \frac{800 \text{ г}}{180 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 4,44 \text{ моль.}$$

$$\Delta H^0 = \nu(C_6H_{12}O_6) \cdot \Delta H = 4,44 \cdot (-2803) = -12458 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Вычислить тепловой эффект реакции получения гидроксида кальция из оксида кальция и воды, если стандартная энтальпия образования оксида кальция равна $-635,7 \text{ кДж/моль}$, стандартная энтальпия образования воды равна $-285,8 \text{ кДж/моль}$, а стандартная энтальпия образования гидроксида кальция равна $-986,8 \text{ кДж/моль}$.

Решение.

Уравнение реакции получения негашеной извести из гашеной извести имеет вид:



На основании первого следствия из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H^0 Ca(OH)_2 - (\Delta H^0 CaO + \Delta H^0 H_2O) = \\ &= -986,8 - (-635,7 - 285,8) = -65,3 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ. При реакции гашения извести выделяется $65,3 \text{ кДж}$ теплоты.

Пример 3. Определите возможность самопроизвольного разложения известняка при стандартных условиях, протекающего по уравнению:



если:

	CO_2	CaO	$CaCO_3$
$\Delta H^0_{обр.}, \text{ кДж/моль}$	-394	-636	-1207
$S^0, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	214	40	93

Рассчитайте минимальную температуру, при которой данная реакция будет возможной.

Решение.

На основании следствия закона Гесса, пользуясь табличными значениями величин стандартных энтальпии и энтропии для участников и продуктов реакции, реакции рассчитаем $\Delta H^0_{реакции}$ и $\Delta S^0_{реакции}$:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{реакции} &= (\Delta H^0_{обр.} CaO + \Delta H^0_{обр.} CO_2) - \Delta H^0_{обр.} CaCO_3 = \\ &= -636 + (-394) - (-1207) = 177 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\Delta S^0_{реакции} = (S^0 CaO + S^0 CO_2) - S^0 CaCO_3 = 40 + 214 - 93 = 161 \text{ Дж/К.}$$

- 1) горение H_2 – эндотермический процесс,
- 2) энергия 2 моль паров воды больше энергии смеси 2 моль H_2 и 1 моль O_2 ,
- 3) энергия 2 моль паров воды на 88 кДж больше энергии 2 моль жидкой воды,
- 4) при образовании 1 моль жидкой воды выделяется 242 кДж теплоты?

22. Количество теплоты, выделенной или поглощенной в ходе химической реакции, измеряют прибором, называемым:

- 1) термостатом,
- 2) калориметром,
- 3) вискозиметром,
- 4) термометром?

23. Термохимические уравнения составляются на основе закона:

- 1) сохранения массы вещества в ходе реакции,
- 2) постоянства состава вещества,
- 3) сохранения и превращения энергии,
- 4) действующих масс?

24. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены сведения, справедливые для теплоты образования:

- 1) рассчитывается на 1 моль сложного вещества, образованного из простых веществ,
- 2) принимает только положительное значение,
- 4) измеряется в кДж/моль,
- 8) измеряется в тех же единицах, что и теплота сгорания?

25. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены сведения, справедливые для теплоты сгорания:

- 1) это количество теплоты, которое выделяется при сгорании 1 моль вещества,
- 2) принимает только положительное значение,
- 4) измеряется в кДж,
- 8) измеряется в тех же единицах, что и теплота образования?

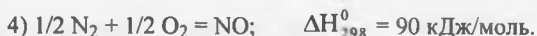
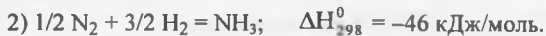
26. Тепловой эффект и теплота сгорания численно равны в реакции:

- 1) $C_{(г)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ $\Delta H_p = -402$ кДж,
- 2) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$ $\Delta H_p = -566$ кДж,
- 3) $2SO_2 + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$ $\Delta H_p = -196$ кДж,
- 4) $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_p = -572$ кДж?

27. Тепловой эффект реакции численно равен теплоте образования в реакции:

- 1) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$ $\Delta H_p = -92$ кДж,
- 2) $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_p = -572$ кДж,

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены эндотермические реакции:



4. При взаимодействии 10 г натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Какое количество теплоты (в кДж) выделилось, если в результате реакции образовалось 200 г гидроксида натрия:

1) 838; 2) 209,5; 3) 364,6; 4) 419?

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены эндотермические реакции:

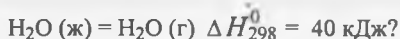
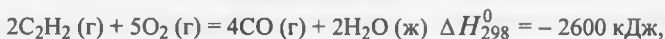
1) горения водорода;

2) разложения воды;

4) горения углерода;

8) горения метана?

6. Известны тепловые эффекты следующих процессов:



Какую массу воды (в г), находящейся при температуре кипения, можно испарить за счет теплоты, полученной при полном сгорании 89,6 л (н.у.) ацетилена:

1) 72; 2) 1170; 3) 2340; 4) 4680?

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены определения, неверные для реакции



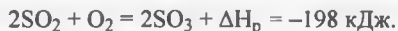
1) гомогенная;

2) эндотермическая;

4) реакция соединения;

8) окислительно-восстановительная?

8. Дано термохимическое уравнение



В результате реакции выделилось 495 кДж теплоты. Какая масса (в г) сернистого газа прореагировала с кислородом:

1) 160; 2) 640; 3) 320; 4) 448?

9. Теплота сгорания ацетилена равна -1300 кДж/моль . Какое количество теплоты (в кДж) выделится при сгорании 1 л ацетилена (в пересчете на н.у.):

Глава 6

Химическая кинетика. Химическое равновесие

6.1. Химическая кинетика

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также их зависимость от различных факторов.

Изучение кинетики химических реакций позволяет как определять механизмы химических процессов, так и управлять химическими процессами при их практической реализации.

Любой химический процесс представляет собой превращение реагентов в продукты реакции:

Реагенты → **переходное состояние** → **продукты реакции**.

Реагенты (исходные вещества) – вещества, вступающие в процесс химического взаимодействия.

Продукты реакции – вещества, образующиеся в конце процесса химического превращения. В обратимых процессах продукты прямой реакции являются реагентами обратной реакции.

Необратимые реакции – реакции, протекающие при данных условиях практически в одном направлении (обозначают знаком →).

Например:



Обратимые реакции – реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (обозначают знаком $\rightleftharpoons$).

Например:



Переходное состояние (активированный комплекс) – это состояние химической системы, являющееся промежуточным между исходными веществами (реагентами) и продуктами реакции. В этом состоянии происходит разрыв старых химических связей и образования новых химических связей. Далее активированный комплекс превращается в продукты реакции.

Большинство химических реакций являются *сложными* и состоят из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*.

Элементарная реакция – единичный акт образования или разрыва химической связи. Совокупность элементарных реакций, из которых складывается химическая реакция, определяет *механизм химической реакции*.

В уравнении химической реакции обычно указывается начальное состояние системы (исходные вещества) и её конечное состояние (продукты реакции). В то же время фактический механизм химической реакции может



Моляльность раствора характеризуется количеством растворенного вещества в молях, приходящихся на 1 кг растворителя в данном растворе.

$$C_{\text{моляльн}} = \frac{\nu(\text{растворенного вещества})}{m(\text{растворителя})}$$

Размерность моляльности [моль/кг растворителя].

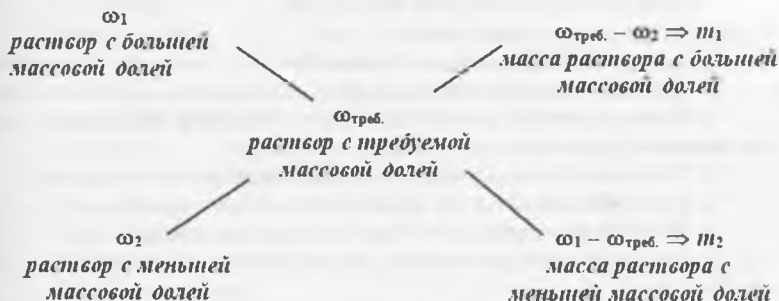
Наконец, характеризуя количественный состав системы, можно говорить об **отношениях массы** (или объема или количеств вещества) компонента к массе (или объему или количеству вещества) всей системы. В этом случае мы имеем дело с **отношением**, которое может быть, соответственно: **массовым**, **объемным** или **молярным**.

Например, если объемное отношение концентрированной серной кислоты и воды может быть равно:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2,$$

то это значит, что для приготовления данного раствора необходимо к 1 объему концентрированной серной кислоты добавить 2 объема воды.

При решении задач на смешивание растворов одного и того же вещества или при решении задач на разбавление более концентрированных растворов более разбавленными растворами или водой удобно пользоваться **«правилом смешения растворов» (квадратом Пирсона)**:



В случае разбавления раствора с большей массовой долей растворенного вещества водой значение массовой доли более разбавленного раствора (в данном случае воды) принимается равным нулю ($\omega_2 = 0$).

Для практического определения концентрации растворов удобно пользоваться методом титрования.

Титрование — метод количественного анализа основанный на измерении объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титрование

производят с помощью бюретки, заполненной титрантом до нулевой отметки. Конечную точку титрования (точку эквивалентности) определяют индикаторами или физико-химическими методами (по электропроводности, светопропусканию, потенциалу индикаторного электрода и т.д.).

При использовании этого метода с целью нахождения неизвестной концентрации растворенного вещества в растворе для расчетов применяют так называемый закон эквивалентов для растворов:

произведение нормальной концентрации одного раствора на его объем равно произведению нормальной концентрации другого раствора на его объем, или

$$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2, \text{ где}$$

C_{H_1} и V_1 – нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) и объем первого раствора, C_{H_2} и V_2 – нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) и объем второго раствора.

7.2. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятию «дисперсная система».
2. Как подразделяются все дисперсные системы в зависимости от размера частиц?
3. Какие дисперсные системы называются суспензиями?
4. Какие дисперсные системы называются эмульсиями?
5. Дайте определение понятию «раствор».
6. Какой компонент раствора считают растворенным веществом?
7. Какие растворы считаются истинными?
8. Что такое кристаллизация?
9. Что такое коэффициент растворимости?
10. Что такое насыщенный раствор?
11. Какие растворы называются ненасыщенными? Как можно получить насыщенный раствор из ненасыщенного раствора?
12. Что такое пересыщенные растворы? Как можно их получить?
13. Как подразделяются все вещества по растворимости?
14. От каких факторов зависит растворимость веществ?
15. Какие способы используют для выражения количественного состава растворов?
16. Что такое концентрированный и что такое разбавленный раствор? В каких случаях употребляются эти понятия?
17. Что такое массовая доля, молярная (мольная) доля, объемная доля растворенного вещества? Есть ли размерность у этих величин?
18. Дайте определение понятию «массовая концентрация».
19. Что такое «молярная концентрация»?
20. Что такое «нормальная концентрация»?
21. Как определяется молярная масса эквивалента для:
- кислот;

- оснований;

- солей?

21. Дайте определение понятию «моляльность».

22. Какую лабораторную посуду следует использовать для приготовления растворов заданной концентрации?

23. Какой закон используется при расчетах результатов титрования?

7.3. Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены вещества, при смешивании умеренного количества которых с водой образуется дисперсная система, называемая суспензией:

1) негашеная известь,

2) нефть,

4) порошок мела,

8) цемент,

16) ацетон,

32) каустик?

2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены вещества, при смешивании умеренного количества которых с водой образуется дисперсная система, называемая эмульсией:

1) серный цвет,

2) керосин,

4) порошок гашеной извести,

8) пропан,

16) этанол,

32) декан?

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены вещества, при смешивании умеренного количества которых с водой образуется истинный раствор:

1) хлорид серебра,

2) бензол,

4) порошок алюминия,

8) метан,

16) этанол,

32) декан,

64) хлороводород?

4. Под каким номером указано название дисперсной системы, образующейся при смешивании умеренного количества бензина с водой:

1) суспензия,

2) истинный раствор,

3) пена,

4) эмульсия?

5. Под каким номером указано название дисперсной системы, образующейся при смешивании умеренного количества сульфата кальция с водой:

- 1) эмульсия,
- 2) истинный раствор,
- 3) пена,
- 4) суспензия?

6. Под каким номером указано название дисперсной системы, представителем которой является известковая вода:

- 1) суспензия,
- 2) истинный раствор,
- 3) пена,
- 4) эмульсия?

7. Под каким номером указано название дисперсной системы, которой является известковое молоко:

- 1) суспензия,
- 2) истинный раствор,
- 3) пена,
- 4) эмульсия?

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми Расположены справедливые утверждения:

- 1) насыщенный раствор может быть концентрированным,
- 2) насыщенный раствор может быть разбавленным,
- 4) насыщенный раствор может быть только концентрированным,
- 8) насыщенный раствор не может быть разбавленным?

9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены вещества, хорошо растворимые в воде:

- 1) метан, 2) оксид железа (III), 4) аммиак, 8) хлорид калия,
- 16) гидроксид бария, 32) сульфид меди (II)?

10. Укажите номер, под которым расположено утверждение, справедливое для теплового эффекта процесса растворения твердых тел:

- 1) теплота всегда выделяется,
- 2) теплота всегда поглощается,
- 4) теплота может или выделяться, или поглощаться,
- 8) процесс не связан с тепловыми эффектами?

11. Хлорид натрия массой 5 г растворили в воде массой 45 г. Чему равна массовая доля в процентах хлорида натрия в этом растворе?

12. Чему равно значение объемной доли метана в смеси, содержащей

224 л метана (н.у.) и 30 моль пропана?

13. Найти массу в граммах хлорида цинка, необходимого для приготовления 150 г раствора этой соли с массовой долей растворенного вещества 12 %.

14. Какова масса воды, содержащейся в 200 г раствора хлорида натрия с массовой долей растворенного вещества 20 %?

15. Хлорид цинка массой 9 г растворили в воде массой 11 г. Вычислить массовую долю в процентах хлорида цинка в этом растворе.

16. Найти массовую долю в процентах азотной кислоты в растворе, в 1 литре которого содержится эта кислота массой 224 г. Плотность раствора кислоты равна 1,12 г/мл.

17. Найти массу в граммах гидроксида калия, необходимого для приготовления раствора массой 120 г с массовой долей растворенного вещества 20 %.

18. Чему равна масса воды, содержащейся в растворе серной кислоты массой 150 г с массовой долей растворенного вещества 48 %?

19. Какую массу в граммах $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ надо взять, чтобы приготовить раствор объемом 1 л, содержащий 0,1 моль хлорида железа (III)?

20. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо взять, чтобы приготовить 1 л раствора, содержащего 0,1 моль сульфата меди?

21. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ надо взять, чтобы приготовить 1 л раствора, содержащего 0,2 моль хлорида хрома (III)? Ответ округлите до целого числа.

22. Найти массу в граммах нитрата калия, содержащегося в растворе этой соли массой 0,7 кг с массовой долей растворенного вещества 7 %.

23. При выпаривании водного раствора некоторой соли массой 20 г было получена эта соль массой 4 г. Вычислите массовую долю, в процентах, соли в исходном растворе.

24. Какой объем воды в мл следует добавить к 100 мл раствора с массовой долей 20 % и плотностью 1,4 г/мл, чтобы получился раствор с массовой долей 7%?

25. Какой объем воды в мл надо добавить к раствору массой 50 г. с массовой долей 10 %, чтобы получился раствор с массовой долей 5%?

26. Чему равна масса соли в граммах, которая образуется при пропускании хлороводорода объемом 56 л (н.у.) через раствор, содержащий гидроксид натрия массой 80 г?

27. При взаимодействии раствора серной кислоты массой 16 г с избытком раствора хлорида бария выделился осадок массой 5,7 г. Определите массовую долю серной кислоты (в процентах) в исходном растворе. Ответ округлите до целого числа.

28. Какое количество вещества серной кислоты в молях содержится в растворе объемом 1 литр, если 10 мл такого раствора нейтрализуют гидроксид натрия массой 4 г?

29. Какой объем в литрах раствора гидроксида натрия с массовой долей 2,5% (плотность 1,03 г/мл) можно приготовить из раствора NaOH объемом 800 мл с массовой долей 35% и плотностью 1,38 г/мл? Ответ округлите до целого числа.

30. Какой объем воды в мл необходимо добавить к раствору массой 100 г. с массовой долей 10%, чтобы получился раствор с массовой долей 5%?

31. Какую массу раствора азотной кислоты с массовой долей 40% нужно прибавить к раствору азотной кислоты массой 120 г с массовой долей 5%, чтобы образовался раствор кислоты с массовой долей 20%?

32. Какой объем воды в мл надо добавить к раствору объемом 200 мл с массовой долей 30 % и плотностью 1,4 г/мл, чтобы получился раствор с массовой долей 10 %?

33. Определите массовую долю в процентах раствора, полученного при сливании раствора массой 30 г с массовой долей 10% и раствора массой 70 г. с массовой долей растворенного вещества 20%.

34. Воду какого объема в литрах нужно прибавить к раствору массой 1 кг и массовой долей растворенного вещества 50%, чтобы получить раствор с массовой долей 10%?

35. Какое количество вещества серной кислоты в молях содержится в литре раствора серной кислоты с массовой долей 59,24% и плотностью 1,49 г/мл? Ответ округлите до целого числа.

36. Какой объем серной кислоты в мл с массовой долей 60% и плотностью 1,50 г/мл необходимо взять для приготовления раствора объемом 5 литров с массовой долей 12% и плотностью 1,08 г/мл?

37. Сожгли серу массой 3,2 г. Продукты сгорания окислили и растворили в воде. Масса раствора оказалась равной 0,98 кг. Какова массовая доля в процентах кислоты в полученном растворе?

38. При пропускании избытка сероводорода через раствор хлорида меди (II) массой 33,75 г, образовался осадок массой 2,4 г. Вычислите массовую долю в процентах хлорида меди в исходном растворе.

39. Вычислите массу в граммах раствора азотной кислоты с массовой долей 63%, которую можно получить из нитрата натрия массой 170 г.

40. Какую массу технического цинка (в граммах), содержащего 4% примесей, необходимо израсходовать при взаимодействии с соляной кислотой для получения раствора хлорида цинка массой 0,9 кг с массовой долей 8%? Ответ округлите до целого числа.

41. Какой объем раствора серной кислоты (в мл) с массовой долей 76,1% и плотностью 1,64 г/мл необходимо взять для приготовления 1 л раствора этой кислоты с массовой долей 6% и плотностью 1,04 г/мл? Ответ округлите до целого числа и дайте в миллилитрах.

42. В каком объеме воды в мл нужно растворить хлороводород объемом 44,8 л (н.у.), чтобы получить раствор соляной кислоты с массовой долей 14,6%?

43. Чему равна масса гидроксида натрия, содержащаяся в 1 литре раствора, если на титрование этого раствора объемом 10 мл. было израсходовано 20 мл децинормального раствора соляной кислоты?

44. Какой объем децинормального раствора серной кислоты (в мл) будет израсходован на титрование 50 мл сантинормального раствора гидроксида калия?

Глава 8.

Электролитическая диссоциация

8.1. Основные положения

Все вещества по способности проводить электрический ток в растворе или в расплаве можно подразделить на две группы: *электролиты и неэлектролиты*.

Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания и соли. Это вещества с ионным или ковалентным полярным типом связи.

Неэлектролитами называются вещества, растворы или расплавы которых электрический ток не проводят.

Неэлектролиты представляют собой вещества с ковалентными неполярными или малополярными связями. Например:

- некоторые газы (азот, кислород),
- некоторые твердые вещества (сера, кремний, медь),
- некоторые органические соединения (сахароза, бензол, этиловый спирт).

Способность электролитов проводить электрический ток принципиально отличается от способности проводить электрический ток, существующий у металлов. Электропроводность металлов обусловлена движением электронов, а электропроводность электролитов связана с движением ионов.

В отличие от металлов – *проводников I рода* – электролиты относятся к *проводникам II рода*.

Так, например, находясь в узлах кристаллической решетки хлорида натрия ионы натрия (Na^+) и (Cl^-) сильно притягиваются друг к другу и не могут свободно перемещаться. Поэтому твердая соль не проводит электрический ток. При плавлении соли при нагревании имеет место процесс распада вещества на ионы под действием температуры – *термическая диссоциация*.

При растворении соли в воде ионы, образующие данный электролит, под действием полярных молекул воды отрываются друг от друга и распределяются между молекулами растворителя. Происходит процесс *электролитической диссоциации*.

Электролитическая диссоциация – *процесс распада вещества в растворе на ионы под действием полярных молекул растворителя*. При этом образуются положительно заряженные ионы (катионы) и отрицательно заряженные ионы (анионы).

При растворении в воде или при плавлении неэлектролитов, например, сахара, происходит распад его кристаллов только на отдельные электронейтральные молекулы. При этом ионов не образуется и раствор или расплав неэлектролитов электрический ток не проводит.

Для объяснения особенностей поведения электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887 году была предложена теория, получившая название *теории электролитической диссоциации*. Сущность данной теории состоит в следующем:

1. Электролиты при растворении или в расплаве распадаются, диссоциируют на ионы – положительные и отрицательные. Свойства ионов совершенно иные, чем у образовавших их атомов.

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: *положительно заряженные ионы (катионы)* движутся к отрицательно заряженному электроду (*катоде*), *отрицательно заряженные (анионы)* – к положительно заряженному электроду (*аноду*).

3. Диссоциация – процесс обратимый. Это означает, что параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация), идет обратный процесс соединения ионов в молекулы (*моляризация*).

Чтобы отметить эту особенность процессов электролитической диссоциации в уравнениях знак равенства заменяют знаком обратимости ($\rightleftharpoons$). Например, уравнение диссоциации молекул некоторого электролита $KtAn$ на катион Kt^+ и анион An^- записывается в виде:



С точки зрения теории электролитической диссоциации, **кислоты** (по Аррениусу) – сложные вещества, диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка.



Кислотные остатки (Cl^- , NO_3^- и др.) для различных кислот различны, но общим для всех кислот является образование в растворах иона водорода (H^+). Наличие в растворах кислот иона водорода, точнее, гидратированного иона водорода – гидроксония ($H^+ \cdot H_2O$, или H_3O^+), определяет общие свойства кислот: кислый вкус, действие на индикаторы, взаимодействие с металлами с выделением водорода и др.

Класс веществ	Определения кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду-Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают ионы H^+	Отдают протоны H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают ионы OH^-	Принимают протоны H^+	Отдают электронные пары

Основания (по Аррениусу) – сложные вещества, диссоциирующие на анионы гидроксила и катионы металла (или заменяющих его групп).

Например:



Общие свойства оснований (мыльность на ощупь, соответствующее действие на индикатор, взаимодействие с кислотами и др.) определяются наличием в растворах оснований ионов гидроксила (OH^-).

Следует заметить, что в настоящее время существуют и другие подходы к определению веществ, относящихся к классу кислот и оснований, например, по Бренстеду-Лоури или Льюису.

Солями называются сложные вещества, диссоциирующие на катионы металла и анионы кислотного остатка.

Например:



Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации используется понятие *степени электролитической диссоциации*.

Степень электролитической диссоциации α *показывает долю молекул, распавшихся на ионы*.

Степень электролитической диссоциации рассчитывается как отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул растворенного вещества (N_0):

$$\alpha = \frac{n}{N_0} \cdot 100 \, \%.$$

Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах.

Например, если $\alpha = 30 \, \%$, то это означает, что из каждых 100 молекул электролита на ионы распадается 30 ($\alpha = 0,3$).

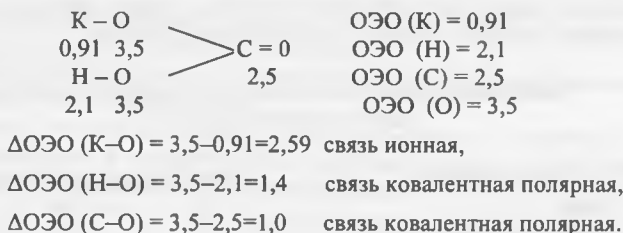
Величина степени электролитической диссоциации зависит от:

- *природы растворяемого вещества,*
- *природы растворителя,*
- *температуры,*
- *концентрации раствора.*

Зависимость диссоциации от природы электролита определяется полярностью связей между атомами в частице электролита. Вещества с ковалентными неполярными или малополярными связями либо не диссоциируют, либо диссоциируют незначительно. Хорошо диссоциируют вещества с ковалентными сильно полярными или ионными связями. Следовательно, в растворах хлорида натрия (ионная связь), хлороводорода (ковалентная полярная связь) и хлора (ковалентная неполярная связь) диссоциировать будут NaCl и HCl , а молекула Cl_2 будет находиться в растворе, в основном, в виде молекул.

Если же в растворе оказываются молекулы сложных веществ с различным видом связи, то распад молекулы на ионы произойдет в том месте молекулы, где атомы связаны ионной или ковалентной сильно полярной связью.

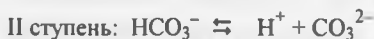
Например, молекула гидрокарбоната калия KHCO_3 характер изучается наличием ионных (K—O) и ковалентных полярных (H—O и C—O) связей.



Наибольшую величину разности относительных электроотрицательностей $\Delta\text{ОЭО}$ (см. табл. 14 приложения) имеет связь K—O, и поэтому диссоциация обусловлена разрывом этой, наиболее полярной (фактически ионной) связи:



Диссоциация этого вещества возможна и по второй ступени. Она связана с разрывом достаточно сильно полярной связи H—O.



Разрыв малополярной связи C—O при диссоциации не происходит.

Важную роль в процессе диссоциации играет растворитель. Чем более полярен растворитель, тем лучше диссоциирует в нем данный электролит, и тем больше степень электролитической диссоциации последнего. Если представить диссоциирующее вещество как систему из двух точечных зарядов, то сила взаимодействия ионов (F), на которые диссоциирует данное вещество, определяется в соответствии с законом Кулона:

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

Эта сила зависит не только от величины зарядов частиц (e_1 и e_2) и расстояния между ними (r), но и от природы среды, в которой взаимодействуют частицы. Природа среды характеризуется значением **диэлектрической проницаемости (ϵ)**, которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме.

Ниже приведены значения величин диэлектрической проницаемости некоторых растворителей при 25°C.

Раствор хлороводорода в бензоле ($\epsilon = 2,3$) практически не диссоциирует и не проводит электрический ток, в то время как в воде ($\epsilon = 80$), хлороводород диссоциирует значительно и раствор хорошо проводит электрический ток.

Повышение температуры, как правило, увеличивает процесс диссоциации

и при нагревании степень диссоциации возрастает.

При уменьшении концентрации электролита, т.е. при его разбавлении, степень диссоциации увеличивается. Поэтому, говоря о степени диссоциации, следует указывать концентрацию раствора.

Таблица 8.1.

Величины диэлектрической проницаемости некоторых растворителей при 25°С.

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость
Вода	$\epsilon = 80$
Аммиак жидкий	$\epsilon = 25,4$
Этиловый спирт	$\epsilon = 25,2$
Бензол	$\epsilon = 2,3$

В зависимости от величины степени электролитической диссоциации различают *сильные* и *слабые* электролиты.

По величине степени диссоциации в 0,1 н. растворах все электролиты можно подразделить:

Таблица 8.2.

Зависимость силы электролита от значения степени диссоциации (0,1 н. раствор).

Сила электролита	Значение степени диссоциации
Электролит сильный	$\alpha > 30 \%$
Электролит средней силы	$3 \% < \alpha < 30 \%$
Электролит слабый	$0 < \alpha < 3 \%$
Неэлектролит	$\alpha = 0$

К сильным электролитам относятся:

- почти все растворимые соли, например, CuSO_4 , BaCl_2 , KBr ;
- такие неорганические кислоты, как: HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HCrO_4 и некоторые другие;

- растворимые в воде основания, например, LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 (*кроме гидроксида аммония NH_4OH , который является слабым электролитом!*).

К слабым электролитам относятся:

- почти все органические кислоты, например, муравьиная HCOOH , уксусная CH_3COOH ;

- некоторые минеральные кислоты, например, H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 ;

- нерастворимые в воде гидроксиды металлов, например, Al(OH)_3 , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3 .

К слабым электролитам относится также вода.

Значения величин степени диссоциации для некоторых электролитов приведены в табл. 7 приложения.

Второй количественной характеристикой процесса диссоциации, не зависящей от концентрации раствора, является *константа диссоциации* (K_d).

Константа диссоциации представляет собой константу равновесия процесса диссоциации слабого электролита.

Значения величин констант диссоциации ряда электролитов приведены в приложении (табл. 8 приложения).

Например, циановодородная (синильная) кислота является слабым электролитом. Как и любая кислота, она диссоциирует с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка:

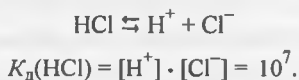
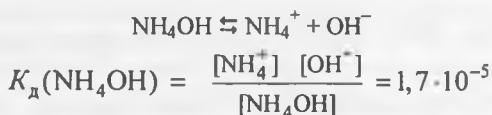


Равновесие этого процесса характеризуется соответствующей константой равновесия (константой диссоциации K_d):

$$K_d(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 6,2 \cdot 10^{-10}.$$

Малая величина константы диссоциации позволяет судить о незначительной диссоциации кислоты и значительном смещении равновесия процесса диссоциации влево.

Равновесие процесса диссоциации в водном растворе таких веществ, как гидроксид аммония и хлороводород, можно представить следующим образом:



Чем больше константа диссоциации электролита, тем более сильным электролитом он является.

Между двумя количественными характеристиками процесса диссоциации - величинами степени диссоциации (α) и константы диссоциации (K_d) слабых электролитов, есть связь, выражаемая **законом разбавления Оствальда**:

$$K_d = C \cdot \alpha^2.$$

Отсюда следует, что разбавление раствора, т.е. уменьшение концентрации растворенного вещества, приводит к росту величины степени его

диссоциации в растворе: $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$

Многоосновные кислоты, многокислотные основания, кислые и основные соли *диссоциируют ступенчато*, и каждая ступень характеризуется собственным значением константы диссоциации (K_d). Процесс диссоциации по каждой последующей ступени протекает значительно слабее и характеризуется меньшим значением соответствующих констант диссоциации:

$$K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$$

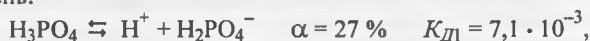
Таблица 8.3.

Зависимость силы электролита от значения константы диссоциации.

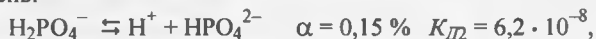
Сила кислоты или основания	Значение константы диссоциации
Сильные	> 1
Средней силы	$1 - 10^{-4}$
Слабые	$10^{-4} - 10^{-10}$
Очень слабые	$< 10^{-10}$

Так, *многоосновная* ортофосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует по трем ступеням и имеет, соответственно, три значения степени диссоциации в 0,1 н. растворе (α) и три значения константы диссоциации K_d .

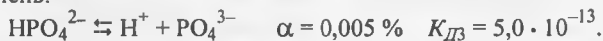
I ступень:



II ступень:



III ступень:

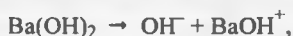


Сравнивая величины степени диссоциации и константы диссоциации можно заметить, что лучше процесс диссоциации протекает по первой ступени.

Распад электролита на ионы протекает, в основном, по первой ступени и в растворе ортофосфорной кислоты будут находиться преимущественно ионы H^+ и $(H_2PO_4)^-$. Причина этого заключается в том, что ионы водорода H^+ значительно сильнее притягиваются к трехзарядному иону $(PO_4)^{3-}$ и двухзарядному иону HPO_4^{2-} , чем к однозарядному $H_2PO_4^-$.

Ступенчатая диссоциация характерна и для *многокислотных оснований*. Например, двухкислотное основание гидроксид бария $Ba(OH)_2$ имеет две ступени диссоциации.

I ступень:



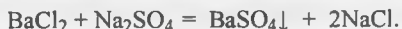
II ступень:



При написании уравнений реакций в ионно-молекулярном виде все слабые электролиты, газообразные и нерастворимые соединения записывают в виде молекул, а растворимые в воде сильные электролиты — в виде ионов.

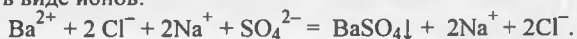
Рассмотрим методику написания уравнений реакций в ионно-молекулярном виде.

Например, уравнение реакции раствора хлорида бария с раствором сульфата натрия в молекулярном виде имеет следующий вид:

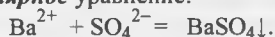


Растворимые соли являются сильными электролитами, следовательно, они полностью диссоциируют на ионы.

Соль BaSO_4 — практически нерастворимое соединение (см. табл. 7 приложения). Это означает, что лишь небольшое число молекул растворено и может находиться в виде ионов Ba^{2+} и $(\text{SO}_4)^{2-}$. Основная же часть сульфата бария нерастворима и будет находиться в недиссоциированном виде. Поэтому, это вещество следует записывать в *виде молекул*, а остальные соли, являющиеся растворимыми сильными электролитами необходимо записывать в виде ионов:



Как видно из полученного *полного ионно-молекулярного уравнения*, ионы Na^+ и Cl^- остаются в растворе, поэтому, исключив их, получим *краткое ионно — молекулярное уравнение*:

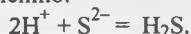


Стрелка $\downarrow$ показывает, что образующееся вещество выпадает в осадок.

С помощью ионно-молекулярных уравнений могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами.

На основании уравнения реакции в кратком ионно — молекулярном виде можно легко написать уравнение в полном ионно — молекулярном виде. Для этого к ионам левой части краткого ионно-молекулярного уравнения следует добавить такие ионы противоположного знака, которые образовали бы с исходными ионами растворимые, хорошо диссоциирующие соединения. Затем такие же ионы и в том же количестве следует написать в правой части уравнения, после чего объединить ионы в молекулы соответствующих веществ.

Например, подберем молекулярное уравнение к следующему краткому ионно — молекулярному уравнению:



Ионы водорода образуются при диссоциации в растворе любой сильной кислоты, например HCl . К ионам водорода в кратком ионном уравнении необходимо добавить 2 иона хлора. К сульфид — ионам следует добавить какие-либо катионы, образующие легко диссоциирующий растворимый электролит, например, 2 иона натрия. Затем, такие же ионы нужно написать

Количественную характеристику химического равновесия можно вывести, используя соответствующие *кинетические уравнения*:

$$V_{\text{прям}} = V_{\text{обр.}}$$

$$k_{\text{прям}}[A]^m \cdot [B]^n = k_{\text{обр}}[C]^p \cdot [D]^q.$$

Так как константы скоростей реакций при фиксированной температуре постоянны, то будет постоянным и отношение

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}},$$

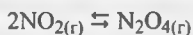
называемое **константой химического равновесия**. Приравнявая правые части кинетических уравнений для прямой и обратной реакций можно получить:

$$K_p = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n},$$

где K_p — константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции.

Константа химического равновесия представляет собой отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Например, для обратимой реакции



выражения для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}.$$

Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, то в выражении для константы равновесия следует учитывать только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Например, в выражение для константы равновесия для системы,



твердые вещества не включаются:

$$K_p = [\text{CO}_2].$$

Константа равновесия K_p — количественная мера способности реакции протекать «слева — направо» при заданном способе написания стехиометрического уравнения реакции. **Константа равновесия показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных 1 моль/л.**

Если $K_p = 1$, то реакция находится в состоянии химического равновесия и протекает в прямом и обратном направлениях с одинаковым выходом.

Широко используется гетерогенный катализ в процессах нефтехимии. Константы равновесия ($K_p > 1$) отвечают большим значениям выхода (равновесных концентраций) продуктов прямой реакции; в и др. гидрогенирование растительного масла протекает на никелевом равновесной смеси преобладают продукты прямой реакции. При очень больших значениях константы равновесия прямая реакция практически необратима.

В обратном случае, если константа равновесия имеет малое значение ($K_p < 1$), процесс обратимости является обратная реакция.

Вещества, повышающие активность катализатора называются промоторами (или активаторами). При этом промоторы могут сами и не обладать каталитическими свойствами.

Если каталитическое условие химического процесса не изменяются, то состав химического равновесия остается неизменным.

Примером каталитического процесса является процесс окисления угарного газа в углекислый газ с помощью оксидов платины и палладия.

Как концентрация, так и температура влияют на скорость реакции. Катализаторы ускоряют реакцию, не влияя на ее термодинамическое равновесие.

В присутствии катализатора реакция протекает быстрее, но равновесие не смещается. Катализаторы не влияют на величину константы равновесия.

Вещества, снижающие активность катализатора называются ингибиторами. При этом ингибиторы могут сами и не обладать каталитическими свойствами.

Равновесие химической реакции является динамическим равновесием, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

В 1884 году французским физиком Ле Шателье было сформулировано правило, которое называется принципом Ле Шателье.

Принцип Ле Шателье гласит: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие, например, изменить температуру, давление или концентрации реагентов, то равновесие сместится в направлении, который ослабит оказываемое воздействие.

Влияние изменения концентраций на смещение химического равновесия можно понять под термином «реакенты».

Согласно принципу Ле Шателье, увеличение концентрации любого из реагентов приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Согласно принципу Ле Шателье, уменьшение концентрации любого из реагентов приводит к смещению равновесия в сторону образования реагентов.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение температуры приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, если реакция экзотермическая, и в сторону образования реагентов, если реакция эндотермическая.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, если реакция протекает с уменьшением объема, и в сторону образования реагентов, если реакция протекает с увеличением объема.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации катализатора приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации ингибитора приводит к смещению равновесия в сторону образования реагентов.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации промотора приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации активатора приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации ингибитора приводит к смещению равновесия в сторону образования реагентов.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации промотора приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Согласно принципу Ле Шателье, изменение концентрации активатора приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

увеличить концентрации SO_2 или NO_2 , то, в соответствии с законом действующих масс, возрастет скорость прямой реакции. Это приведет к смещению равновесия вправо, что обусловит расходование исходных веществ и увеличение концентрации продуктов реакции. Установится новое состояние равновесия с новыми равновесными концентрациями исходных веществ и продуктов реакции. При уменьшении концентрации, например, одного из продуктов реакции, система отреагирует таким образом, чтобы концентрацию продукта увеличить. Преимущество получит прямая реакция, приводящая к увеличению концентрации продуктов реакции.

Влияние изменения давления на смещение химического равновесия

Согласно принципу Ле Шателье *повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего количества газообразных частиц, т.е. в сторону меньшего объема.*

Например, в обратимой реакции

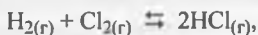


из 2 моль NO_2 образуется 2 моль NO и 1 моль O_2 . Стехиометрические коэффициенты перед формулами газообразных веществ указывают, что протекание прямой реакции приводит к увеличению числа моль газов, а протекание обратной реакции, наоборот, уменьшает число моль газообразного вещества. Если на такую систему оказать внешнее воздействие путем, например, путем увеличения давления, то система отреагирует таким образом, чтобы это воздействие ослабить. Давление может снизиться, если равновесие данной реакции сместится в сторону меньшего числа молей газообразного вещества, а значит, и меньшего объема.

Наоборот, повышение давления в этой системе связано со смещением равновесия вправо – в сторону разложения NO_2 , что увеличивает количество газообразного вещества.

Если число моль газообразных веществ до и после реакции остается постоянным, т.е. объем системы в ходе реакции не меняется, то изменение давления одинаково изменяет скорости прямой и обратной реакций и не оказывает влияния на состояние химического равновесия.

Например, в реакции:



общее количество моль газообразных веществ до и после реакции остается постоянным и давление в системе не меняется. Равновесие в данной системе при изменении давления не смещается.

Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия

В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает

экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому. Так в реакции синтеза аммиака прямая реакция – экзотермическая, а обратная реакция – эндотермическая.



При изменении температуры изменяются скорости как прямой, так и обратной реакций, однако, изменение скоростей происходит не в одинаковой степени. В соответствии с уравнением Аррениуса в большей степени на изменение температуры реагирует эндотермическая реакция, характеризующаяся большим значением энергии активации. Следовательно, для оценки влияния температуры на направление смещения химического равновесия необходимо знать тепловой эффект процесса. Его можно определить экспериментально, например, с помощью калориметра, или рассчитать на основе закона Г. Гесса. Следует отметить, что *изменение температуры приводит к изменению величины константы химического*

равновесия (K_p).

Согласно принципу Ле Шателье *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции.*

Таким образом, *повышение температуры* в реакции синтеза аммиака приведет к смещению равновесия *в сторону эндотермической* реакции, т.е. влево. Преимущество получает обратная реакция, протекающая с поглощением тепла.

Влияние катализатора на состояние химического равновесия

Введение катализатора в равновесную смесь в одинаковой мере снижает энергию активации, как для прямой, так и для обратной реакции и одинаково ускоряет обе реакции. Таким образом, катализатор не влияет на смещение химического равновесия.

Тем не менее, роль катализатора в обратимых реакциях очень велика. Катализатор позволяет ускорить наступление химического равновесия и получить то же количество вещества, но за более короткий срок.

6.2.2. Вопросы для самоконтроля знаний теории по теме «Химическое равновесие»

1. Какие реакции считаются обратимыми?
2. Как изменяется в ходе реакции концентрации реагирующих веществ?
3. Как изменяется в ходе реакции концентрации продуктов реакции?
4. Как изменяется в ходе реакции скорость прямой реакции?
5. Как изменяется в ходе реакции скорость обратной реакции?
6. Какое состояние называют состоянием химического равновесия?
7. Почему состояние химического равновесия называют «динамическим»?
8. Что принято понимать под термином « константа химического

равновесия?»

9. Как записывается выражение для константы химического равновесия?

10. Концентрации каких веществ не включаются в выражение для константы химического равновесия химических реакций?

11. Что показывает константа химического равновесия?

12. Какую информацию дает очень большое значение константы химического равновесия?

13. О чем говорит очень малое значение константы химического равновесия?

14. Какими факторами можно вызвать смещение химического равновесия?

15. Как формулируется принцип Ле Шателье?

16. Какое влияние оказывает изменение концентрации на смещение химического равновесия?

17. Какое влияние оказывает изменение давления на смещение химического равновесия?

18. Какое влияние оказывает изменение температуры на смещение химического равновесия?

19. Какое влияние оказывает введение катализатора на смещение химического равновесия?

20. Какую функцию выполняет катализатор в обратимых реакциях?

6.2.3. Примеры решения типовых задач по теме «Химическая кинетика»

Пример 1. Равновесие реакции, характеризующееся значением $\Delta H > 0$, смещается вправо при:

- 1) повышении температуры;
- 2) уменьшении давления;
- 3) увеличении давления?

Решение.

Разница между энтальпией (теплосодержанием) продуктов реакции и энтальпией исходных веществ имеет положительное значение. Это значит, что реакция протекает с поглощением тепла и является эндотермической.

В соответствии с принципом Ле Шателье, для смещения равновесия в данной реакции вправо, т.е. в сторону эндотермической реакции температуру в системе следует повысить.

Ответ. 1.

Пример 2. Равновесие реакции



смещается вправо при:

- 1) повышении температуры;
- 2) уменьшении давления;
- 3) увеличении давления?

Решение.

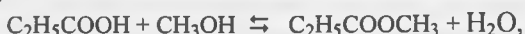
Учитывая, что прямая реакция является экзотермической $\Delta H < 0$, то для

смещения равновесия вправо необходимо температуру понизить. Так как и исходные вещества и продукты реакции являются газообразными, а количество молей продуктов реакции меньше количества молей исходных веществ, т.е. реакция сопровождается уменьшением объема, то в соответствии с принципом Ле Шателье давление следует повысить. Повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству молей газов, т.е. в сторону образования молекул воды.

Ответ. 3.

Пример 3.

В системе:



находящейся в водном растворе, смещение равновесия в сторону прямой реакции произойдет при:

- 1) добавлении катализатора,
- 2) разбавлении реакционной смеси,
- 3) повышении давления,
- 4) отгонке сложного эфира.

Решение.

Введение катализатора в равновесную систему не влияет на смещение химического равновесия.

Так как и прямая, и обратная реакции являются бимолекулярными и имеют сходные кинетические уравнения для скоростей реакций, то изменение концентраций при разбавлении снизит скорости этих реакций в одинаковой степени, что не приведет к смещению равновесия.

Изменение давления влияет на скорости реакций, протекающих в газовой фазе. В нашем примере реакции протекают в водном растворе (жидкой фазе). Поэтому повышение давления в нашем примере не приведет к смещению равновесия.

При отгонке сложного эфира происходит уменьшение концентрации последнего в равновесной системе в соответствии с принципом Ле Шателье. В системе преимущество получают процессы, приводящие к ослаблению оказанного воздействия. Равновесие смещается вправо, т.е. в сторону образования сложного эфира.

Ответ. 4.

6.2.4. Вопросы и упражнения для самоподготовки.

Химическое равновесие. Условия его смещения

46. Обратимыми являются реакции:

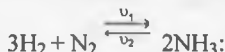
- 1) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$,
- 2) $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + [\text{HCO}_3]^-$,
- 3) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$,
- 4) $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

47. В обратимой реакции:

- 1) с самого начала реакции $v_{\text{прям}} = v_{\text{обр}}$,
- 2) до установления равновесия $v_{\text{прям}}$ убывает,
- 3) до установления равновесия $v_{\text{обр}}$ возрастает,
- 4) при данных условиях реакция одновременно протекает в прямом и обратном направлении.

48. Укажите ошибочное высказывание.

В равновесной системе



- 1) концентрации H_2 , N_2 и NH_3 не изменяются со временем,
- 2) $v_1 = v_2$,
- 3) число молекул NH_3 , распадающихся в единицу времени, равно половине общего числа молекул H_2 и N_2 , образующихся за это время,
- 4) общее число молекул H_2 и N_2 , превращающихся в единицу времени в NH_3 , равно числу молекул NH_3 , образующихся за это же время.

49. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Химическое равновесие в системе: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ $\Delta H < 0$ нарушит:

- 1) уменьшение давления в системе,
- 2) нагревание,
- 4) увеличение концентрации кислорода.

50. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Чтобы сместить равновесие в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta H < 0$ влево, надо:

- 1) ввести в систему H_2 ,
- 2) удалить из системы NH_3 ,
- 4) повысить давление,
- 8) увеличить температуру.

51. Для смещения равновесия реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ $\Delta H < 0$ вправо, необходимо:

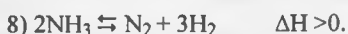
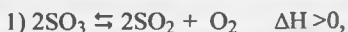
- 1) нагреть систему,
- 2) ввести в систему O_2 ,
- 3) ввести в систему SO_3 ,
- 4) уменьшить давление в системе.

52. Правилу (принципу) Ле Шателье не соответствует утверждение:

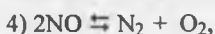
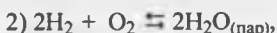
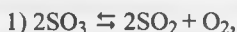
- 1) повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции;
- 2) понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции;
- 5) повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к увеличению объема;
- 6) уменьшение объема системы смещает равновесие в сторону

реакции, ведущей к образованию меньшего числа газообразных молекул.

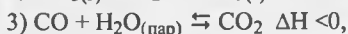
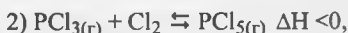
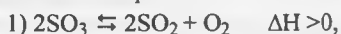
53. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Повышение температуры сместит равновесие вправо в системах:



54. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Понижение давления сместит равновесие вправо в системах:



55. Одновременное понижение давления и повышение температуры сместит равновесие вправо в системе:



56. Как следует изменить температуру и давление в системе



чтобы равновесие сместилось в сторону образования кислорода?

Температуру:

Давление:

1) увеличить,

увеличить,

2) уменьшить,

уменьшить,

3) увеличить,

уменьшить,

4) уменьшить.

увеличить.

57. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. На положение (смещение) химического равновесия влияют:

1) давление реагирующих и образующихся газообразных веществ,

2) температура системы,

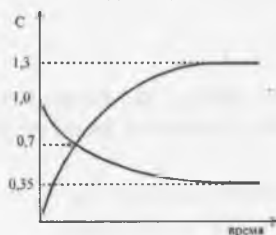
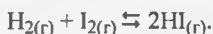
3) концентрация реагирующих и образующихся газообразных веществ,

4) катализатор.

58. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Принцип Ле Шателье:

- 1) определяет направление смещения равновесия,
- 2) применяется к химическим процессам,
- 4) применим к физическим процессам,
- 8) применим к процессам растворения газов в воде.

59. На графике приведено изменение во времени концентрации веществ в системе:



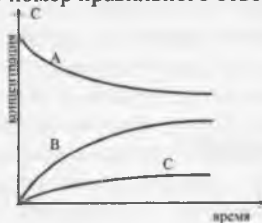
Определите, при каких значениях концентрации H_2 и HI в системе устанавливается равновесие?

- 1) $\text{H}_2 - 0,7$; $\text{HI} - 0,7$, 3) $\text{H}_2 - 0,35$; $\text{HI} - 1,3$,
- 2) $\text{H}_2 - 0,7$; $\text{HI} - 0,5$, 4) $\text{H}_2 - 0,7$; $\text{HI} - 0,35$.

60. На графике приведено изменение во времени концентраций веществ в системе



Пользуясь стехиометрическими коэффициентами, определите по графику вещества А, В и С. Укажите номер правильного ответа.



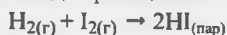
A	B	C
1) NH_3	H_2	N_2
2) NH_3	N_2	H_2
3) H_2	N_2	NH_3
4) N_2	H_2	NH_3

61. Укажите ошибочное высказывание. Изменение температуры равновесной системы:

- 1) смещает положение равновесия,
- 2) больше сказывается на скорости эндотермической реакции,
- 3) больше сказывается на скорости экзотермической реакции,

4) больше сказывается на скорости той реакции, которая имеет большую E_a .

62. Кинетическим уравнением для реакции



является выражение:

1) $v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} \cdot C_{\text{HI}}$,

2) $v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}^2$,

3) $v = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{I}_2}$,

4) $v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$.

63. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми приведены правильные ответы. Константа скорости (k) гомогенной реакции $\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightarrow$:

1) равна скорости реакции при $C_A = C_B = 1$,

2) зависит от присутствия катализатора,

3) зависит от температуры,

4) зависит от природы веществ А и В.

5) зависит от концентрации веществ А и В.

64. Во сколько раз увеличится скорость реакции:



1) 16, 2) 8, 3) 4, 4) 32.

65. Во сколько раз увеличится скорость реакции:



1) 20, 2) 100, 3) 5, 4) 10.

66. Состоянию равновесия в системе $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}$

не соответствует формула:

1) $K_p = \frac{k_1}{k_2}$,

2) $k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$,

3) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$,

4) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$.

67. На константу равновесия (K_p) влияет:

1) давление,

2) температура,

3) концентрация,

4) катализатор.

Глава 7

Способы выражения количественного состава растворов

7.1. Основные положения

Раствор – однофазная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. **Истинные растворы** – гомогенные (однородные) системы, то есть не имеющие поверхности раздела и каждый из компонентов распределён в массе другого в виде молекул, атомов или ионов.

Напомним, что понятию *«система»* дается следующее определение: **система** – это тело или совокупность тел, обособленных от окружающей среды физическими или мысленными границами.

Химические вещества, входящие в состав системы, являются ее составными частями или компонентами.

Системы могут быть одно- или многокомпонентными. Если компоненты в системе равномерно распределены друг в друге (диспергированы), то такие системы называются **дисперсными системами**.

Совокупность одинаковых (по составу, структуре и свойствам) участков системы называется **фазой**. Однородные, однофазные системы называются **гомогенными**. Неоднородные многофазные системы называются **гетерогенными**.

Отдельные части гетерогенных систем (фазы) имеют *поверхность раздела фаз*. Например, кристаллы льда, находящиеся в жидкой воде, образуют одну фазу, жидкая вода – вторую, а водяной пар – третью фазу. Эти

фазы отделены друг от друга поверхностями раздела. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с гетерогенной трехфазной (твердое тело, жидкость, газ), однокомпонентной (H_2O) системой.

Основными компонентами растворов являются *растворитель* и *растворенное вещество*.

Растворенным веществом, независимо от его количества, считается тот компонент, который придает системе специфические свойства.

В зависимости от агрегатного состояния растворы могут быть *твердыми* (сплавы металлов, некоторые минералы) и *жидкими* (растворы щелочей, морская вода).

Подробнее остановимся на жидких растворах, в которых растворитель — жидкость.

По исходному агрегатному состоянию растворяемого вещества газ (г), жидкость (ж) или твердое тело (т) жидкие растворы можно разделять на 3 группы: (ж + г), (ж + ж) и (ж + т).

К первой из них относятся такие системы, как растворы соляной, сероводородной и сернистой кислот, представляющие собой водные растворы газообразных HCl , H_2S , SO_2 .

К системе (ж + ж) относятся растворы спиртов, эфиров, уксусной и азотной кислот в воде.

Третья группа растворов является самой многочисленной, так как к ней относятся водные растворы большинства солей, щелочей, твердых кислот (например, борной, лимонной).

По типу взятого растворителя различают водные (растворитель — H_2O) и неводные растворы (растворитель — бензол, хлороформ, ацетон и др.).

Все растворы относятся к дисперсным (раздробленным) системам.

По размеру диспергированных частиц все растворы подразделяются на истинные и коллоидные. Раствор является истинным (гомогенной системой), если растворенное вещество не образует отдельную фазу. Считается, что раствор будет истинным, если размер частиц растворенного вещества мал и не превышает $10 \text{ \AA}$ (10^{-9} м), т.е. они представляют собой отдельные молекулы или ионы.

При увеличении размеров диспергированных частиц в растворе от 10 до $1000 \text{ \AA}$ (от 10^{-5} до 10^{-7} см) система приобретает специфические свойства, связанные с очень большой поверхностью раздела фаз. Такие системы называют микрогетерогенными или коллоидными.

Частицы коллоидных размеров называются мицеллами.

Гетерогенные дисперсные системы, содержащие частицы размером более $1000 \text{ \AA}$ (более 10^{-5} см), являются грубодисперсными. Они обычно неустойчивы и быстро разрушаются. К ним относятся, например, пены (дисперсные системы типа газ в жидкости), эмульсии (жидкость в жидкости) и суспензии (твердые вещества в жидкостях).

Прямой процесс растворения вещества в растворителе сопровождается обратным процессом — выделения растворенного вещества из раствора. Для твердых веществ обратным процессом является кристаллизация вещества из раствора.

Вещество прекращает растворяться, когда наступает состояние динамического равновесия прямого и обратного процессов и скорость кристаллизации становится равной скорости растворения. Такой раствор называется насыщенным. При сохранении условий неизменными, концентрацию растворяемого вещества в нем повысить невозможно.

Если в растворе содержится растворенного вещества меньше, чем может раствориться при данных условиях, то он называется ненасыщенным.

В пересыщенном растворе растворено вещества больше, чем может раствориться при данных условиях растворения. Получают такие растворы осторожным охлаждением насыщенных при более высокой температуре растворов или при выпаривании части растворителя из насыщенного раствора. Пересыщенные растворы обычно нестабильны и избыток растворенного вещества легко выделяется из раствора.

Растворимость — способность вещества переходить в раствор под действием растворителя.

Количественно растворимость вещества оценивается содержанием растворенного вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.

Количественное значение растворимости обычно выражают максимальной массой вещества в граммах, которую можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Это количество называется коэффициентом растворимости или просто растворимостью (S).

В зависимости от величины коэффициента растворимости все вещества подразделяются на:

хорошо растворимые (коэффициент растворимости $S > 1 \text{ г}$ в 100 г растворителя), например KI , $AgNO_3$,

малорастворимые ($10^{-3} \text{ г} < S < 1 \text{ г}$ в 100 г растворителя), например, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$, CH_4 , N_2 , O_2 ,

практически нерастворимые (коэффициент растворимости $S << 10^{-3} \text{ г}$ в 100 г растворителя), например Ag , $BaSO_4$, стекло.

Абсолютно нерастворимых веществ не существует.

Растворимость газов в жидкости зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. Растворимость жидких и твердых веществ — от давления практически не зависит.

В настоящее время для выражения количественного состава растворов используются различные способы.

Если достаточно выразить количественный состав раствора ориентировочно, то можно использовать следующие понятия:

Концентрированный раствор

Концентрированным раствором называют раствор, содержащий относительно большое количество растворенного вещества. В этом случае масса растворенного вещества соизмерима с массой растворителя.

Например, в 100 г воды растворено 30 г хлорида натрия (30 г и 100 г – сравнимые величины). Такой раствор можно считать концентрированным.

Разбавленный раствор

Разбавленный раствор – это раствор, в котором содержание растворенного вещества мало по сравнению с массой растворителя.

Например, в 100 г воды растворено 0,1 г гидроксида натрия. Это разбавленный раствор, так как массы растворенного вещества и растворителя сильно отличаются друг от друга.

Термины концентрированный и разбавленный используются лишь для приблизительного выражения количественного состава растворов. Границы между этими понятиями достаточно условны.

Для точного выражения количественного состава растворов используют следующие способы:

Доля растворенного вещества в растворе

Под термином «доля растворенного вещества в растворе» обычно понимают отношение массы (объема, количества) растворенного вещества к массе (объему, количеству веществ) всего раствора.

Массовая доля растворенного вещества в растворе

Массовая доля (ранее использовался термин «процентная концентрация») *показывает отношение массы данного компонента, содержащегося в системе (растворе), к общей массе этой системы (раствора).*

Обычно массовая доля выражается в долях единицы или процентах и обозначается греческой буквой ω (омега):

$$\omega = \frac{m(\text{растворенного вещества})}{m(\text{раствора})};$$

$$\omega = \frac{m(\text{растворенного вещества})}{m(\text{раствора})} 100 \, \%.$$

При выражении массовой доли раствора (в процентах), ее значение показывает массу растворенного вещества (в граммах), содержащееся в 100 г раствора.

Например, раствор с массовой долей KNO_3 равной 24 % содержит в растворе массой 100 г: растворенное вещество (нитрат калия) массой 24 г и растворитель (воду) массой $(100 - 24) = 76$ г.

Объемная доля

Этот способ выражения количественного состава представляет собой *отношение объема компонента (растворенного вещества), содержащегося в системе (растворе), к общему объему системы (раствора)*. Объемная доля выражается либо в долях единицы, либо в процентах и обозначается греческой буквой φ (фи).

$$\varphi = \frac{V(\text{компонента})}{V(\text{системы})},$$

$$\varphi = \frac{V(\text{компонента})}{V(\text{системы})} \cdot 100 \, \%.$$

При выражении объемной доли (в процентах) ее значение показывает объем растворенного вещества (в соответствующих единицах объема), содержащийся в 100 аналогичных единицах объема раствора.

Мольная (молярная) доля

Этот способ выражения количественного состава растворов представляет собой *отношение количества вещества (в молях) компонента, содержащегося в данной системе, к сумме количеств всех веществ в системе*. Выражается в долях единицы, либо в процентах и обозначается греческой буквой χ (хи):

$$\chi = \frac{\nu(\text{растворенного вещества})}{\sum \nu(\text{раствора})} \cdot 100 \, \%$$

где ν – количество вещества в молях, $\sum \nu$ (раствора) – сумма количеств всех веществ в растворе.

Например, раствор с мольной долей $\chi = 2 \, \%$ этанола содержит 2 моль этанола на 100 моль системы (2 моль этанола и 98 моль воды).

Концентрация растворов

Если для количественной оценки состава раствора используют отношение массы вещества (m) или его количества (ν) к общему объему раствора (V), то применяют понятие «концентрация» (C).

Массовая концентрация

Массовая концентрация представляет собой отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объему этой системы (раствора).

$$C_{\text{масс}} = \frac{m(\text{растворенного вещества})}{V(\text{раствора})}$$

где m — масса растворенного вещества, V — объем раствора.

Наиболее часто используется массовая концентрация, имеющая размерности $[\text{кг/м}^3]$, $[\text{г/л}]$, $[\text{г/см}^3]$, $[\text{мг/л}]$.

Масса вещества в граммах, содержащегося в одном кубическом сантиметре, или одном миллилитре раствора, называется **титром раствора**.

Например, раствор с титром $T = 0,05$, содержит 0,05 г растворенного вещества в 1 мл раствора.

Молярная концентрация

Молярная концентрация представляет собой отношение количества растворенного вещества (в молях) к объему раствора (в литрах).

Значение молярной концентрации показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в растворе объемом 1 литр. Молярная концентрация имеет размерность $[\text{моль/л}]$ и обозначается C_M :

$$C_M = \frac{\nu(\text{растворенного вещества})}{V(\text{раствора})}$$

где: ν — количество растворенного вещества (в молях);
 V — объем раствора (в литрах).

Например, раствор серной кислоты с молярной концентрацией $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л содержит в объеме, равном 1 литр, серную кислоту количеством вещества 2 моль.

Нормальная концентрация

В настоящее время чаще употребляется термин «**молярная концентрация эквивалента**». Этот способ выражения количественного состава растворов *представляет собой отношение количества эквивалентов растворенного вещества (в молях) к объему раствора (в литрах).*

$$C_{\text{норм.}} = \frac{\nu(\text{эквивалентов растворенного вещества})}{V(\text{раствора})}$$

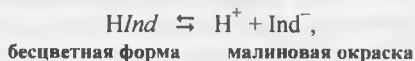
Значение нормальной концентрации показывает количество эквивалентов растворенного вещества (в молях), которое содержится в 1 литре раствора.

Размерность нормальной концентрации $[\text{моль эквивалентов/л}]$.

Например, раствор гидроксида бария с молярной концентрацией эквивалента $C(1/2 \text{BaCl}_2) = 4$ моль/л (нормальной концентрацией $C_N(\text{BaCl}_2) = 4$ моль/л) содержит четыре моль эквивалентов BaCl_2 в растворе объемом 1 литр.

Моляльность

Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярной форме, отличается от окраски раствора, содержащего индикатор в ионной форме. Например, в нейтральном растворе фенолфталеина, обладающего слабыми кислотными свойствами, равновесие сдвинуто влево, и бесцветная молекулярная форма преобладает над ионной формой:



поэтому раствор бесцветен. Прибавление в раствор щелочи вызовет смещение равновесия вправо, что характеризуется усилением окраски, характерной для ионной формы индикатора и раствор становится малиновым.

Таким образом, переход одной окраски, характерной для молекулярной формы кислотно-основного индикатора, в другую, свойственную его ионной форме, происходит под влиянием H^+ или OH^- ионов, то есть зависит от реакции среды в растворе.

Изменение окраски наиболее распространенных индикаторов в зависимости от реакции среды приведено в табл. 9.1.

Интервалы перехода окраски для ряда индикаторов приведены в табл.16. приложения.

Колориметрический метод, помимо применения индикаторов, предусматривает использование т.н. «универсальных индикаторных бумаг». Сравнивая цвет универсальной индикаторной бумаги после нанесения испытуемого раствора с цветной шкалой, можно определить рН раствора с точностью до единицы.

Таблица 9.1.

**Изменение окраски наиболее распространенных индикаторов
в зависимости от реакции среды**

Индикатор	Окраска в среде		
	Среда кислая	Среда нейтральная	Среда щелочная
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый
Лакмус	красный	фиолетовый	синий

Наиболее точно значение водородного показателя среды можно определить с помощью потенциометрического метода.

Этот метод электрохимического анализа предусматривает использование специальных приборов – рН-метров, комплектуемых электродами, чувствительными к содержанию ионов водорода в растворе (например, стеклянными индикаторными электродами). Помимо обеспечения высокой точности измерений, потенциометрический метод

позволяет проводить измерения в окрашенных растворах, в которых колориметрический метод неприемлем.

9.2. Гидролиз

Гидролизом называется процесс взаимодействия вещества с водой, в результате которого нарушается ионное равновесие процесса диссоциации воды и меняется реакция среды.

Гидролиз является частным случаем реакций *сольволиза*, т.е. реакций обмена между растворителем и растворенным веществом.

В рамках ионной теории Аррениуса механизм протекания гидролиза объясняется следующим образом. Вода, хотя и в незначительной степени, диссоциирует на ионы H^+ и OH^- . Если в результате гидролиза образуется малодиссоциирующее основание, то часть ионов OH^- оказываются связанными, а равное им количество ионов H^+ – свободными, что и обуславливает кислую реакцию раствора. Наоборот, если в результате гидролиза связывается часть ионов H^+ , то равное количество ионов $(OH)^-$ остается свободным, что и обуславливает щелочную среду раствора.

Гидролизу подвергаются:

- соли,
- углеводы,
- белки,
- мыла,
- сложные эфиры,
- жиры,
- феноляты (щелочная среда),
- алкоголяты,
- галогенангидриды и некоторые другие вещества.

Гидролиз солей

Гидролиз солей – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды и меняется реакция среды.

Учитывая, что соли – это сложные вещества, диссоциирующее на катионы металла и аниона кислотного остатка, то они могут быть образованы:

- сильным основанием и сильной кислотой,
- сильным основанием и слабой кислотой,
- **слабым** основанием и сильной кислотой,
- **слабым** основанием и слабой кислотой.

Гидролизу подвергаются только те соли, которые образуют при

диссоциации *ион от слабого электролита*. Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами гидролизу не подвергаются. Таким образом, *возможность протекания гидролиза соли определяется наличием иона от слабого электролита*.

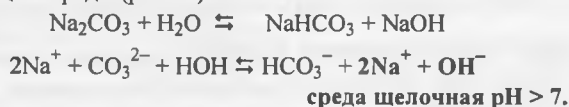
Соли, образованные *слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются практически полностью*.

Во всех других случаях гидролиз идет *незначительно и преимущественно по первой ступени* (один моль ион слабого электролита взаимодействует только с одним моль молекул воды).

Реакцию среды, имеющую место в результате протекания процесса гидролиза, можно прогнозировать по иону от сильного электролита, входящего в состав соли.

Если соль образована анионом слабой кислоты, например, S^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- и катионом сильного основания, например, K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , то происходит гидролиз по аниону, а среда будет щелочной.

Карбонат натрия Na_2CO_3 в растворе подвергается гидролизу по аниону, так как соль образована слабой угольной кислотой и карбонат ион – анион от слабого электролита). Процесс гидролиза в этом случае сопровождается образованием малодиссоциирующего гидрокарбонат – иона. Так как в растворе появляется избыток гидроксид – ионов, то раствор будет иметь щелочную реакцию среды ($pH > 7$).



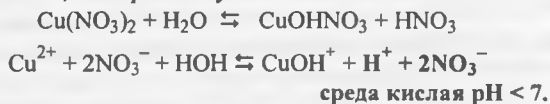
В соответствии с законом действующих масс гидролиз по аниону протекает тем интенсивнее, чем слабее кислота.

Если соль образована катионом *слабого основания* и анионом *сильной кислоты*, то происходит *гидролиз по катиону, а среда становится кислотной*.

Примером служит процесс взаимодействия с водой нитрата меди (II) – $Cu(NO_3)_2$. Гидролиз в этом случае обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $CuOH^+$. В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается вправо и в растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому реакция среды становится кислой ($pH < 7$).

Очевидно, чем слабее основание, тем полнее идет гидролиз.

В общем случае реакции гидролиза протекают незначительно и, преимущественно, по первой ступени.



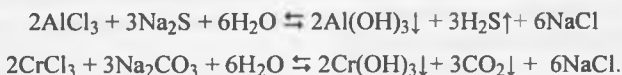
Соль, образованная *катионом слабого основания и анионом слабой кислоты* подвергается гидролизу *и по катиону и по аниону*.

Примером служит процесс взаимодействия сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с водой. Растворы солей такого типа, в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания, могут иметь либо слабокислую, либо слабощелочную реакцию среды, т.е. величина реакции среды в растворах таких солей близка к нейтральному значению ($\text{pH} \approx 7$).

Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, обычно протекает достаточно глубоко (часто практически полностью):



Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и кислотами, является практически необратимым процессом, например гидролиз сульфидов и карбонатов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Эти соединения нельзя получить в водном растворе. При взаимодействии солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} в растворе с сульфидами и карбонатами в осадок выпадают не ожидаемые сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:



В рассмотренных примерах происходит взаимное усиление гидролиза двух солей (AlCl_3 и Na_2S или CrCl_3 и Na_2CO_3) и реакция гидролиза идет практически до конца.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

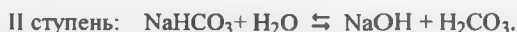
В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не нарушается. Поэтому растворы таких солей имеют практически нейтральную реакцию среды.

В растворе хлорида натрия (NaCl) гидролиз не протекает, так как соль образована сильным основанием и сильной кислотой. Среда нейтральная, $\text{pH} = 7$.

Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен *ступенчатый гидролиз*. Образующиеся в результате гидролиза по первой ступени по аниону кислые соли могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующая ступени гидролиза выражены менее сильно. Это обусловлено изменением величин констант диссоциации соответствующих электролитов.

Например, поскольку гидрокарбонат ион HCO_3^- диссоциирует слабее, чем H_2CO_3 , то именно он образуется, в первую очередь, при гидролизе карбоната натрия (Na_2CO_3):

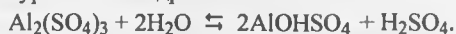




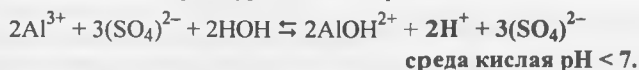
Гидролиз солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням протекает мало и содержание в растворе продуктов гидролиза по этим ступеням незначительно.

Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – в водном растворе соль подвергается гидролизу, так как образована слабым основанием и сильной кислотой. Среда – кислая. Гидролиз протекает в малой степени и, преимущественно, по первой ступени.

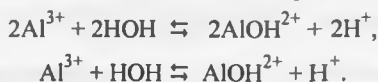
Молекулярное уравнение гидролиза:



Полное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Гидролиз солей, в ряде случаев, может протекать очень сложно. Продукты гидролиза некоторых солей можно установить точно лишь на основании аналитического исследования.

Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то, в соответствии с законом действующих масс, можно сместить это равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается при повышении температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований, поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает.

Так как реакция нейтрализации является реакцией экзотермической, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом, является процессом эндотермическим. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, *повышение температуры смещает равновесие процесса в сторону эндотермического процесса и вызывает усиление гидролиза.*

В соответствии с тем же принципом *процесс гидролиза проходит полнее при разбавлении раствора*, так как увеличивается концентрация воды.

Одной из количественных характеристик процесса гидролиза является степень гидролиза (h).

Степень гидролиза – это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу (n) к общему числу молекул в растворе (N):

$$h = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Степень гидролиза изменяется в пределах от 0 до 100 %.

Другой количественной характеристикой процесса гидролиза является **константа гидролиза** ($K_{\text{гидр}}$), характеризующая собой константу равновесия процесса гидролиза.

Если соль образована слабой кислотой, то константа гидролиза может быть рассчитана как отношение константы воды ($K_w = 10^{-14}$) к константе диссоциации слабой кислоты (см. табл. 8 приложения).

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс. сл. кислоты}}}$$

Если соль образована слабым основанием, то константа гидролиза равна отношению константы воды и константы диссоциации слабого основания.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс. сл. основания}}}$$

Если соль образована и слабым основанием и слабой кислотой, то константа гидролиза равна отношению: в числителе – константа воды, а в знаменателе – произведение констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс. осн.}} \cdot K_{\text{сл. осн.}}}$$

Из приведенных формул следует, что чем слабее электролит, образовавший соль, тем больше значение константы гидролиза и тем глубже протекает процесс гидролиза.

Две количественные характеристики процесса гидролиза, степень гидролиза (h) и константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$), связаны между собой следующим соотношением:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}}$$

Как видно из приведенного соотношения, с уменьшением концентрации гидролизующегося вещества, т.е. с увеличением разбавления раствора, степень гидролиза возрастает.

Концентрации ионов водорода (если в результате гидролиза образуется кислая среда) или ионов гидроксидов (если в результате гидролиза образуется щелочная среда) могут быть найдены по уравнению:

$$C_{\text{иона}} = C_{\text{соли}} \cdot h = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соли}}}, \text{ где}$$

$C_{\text{иона}}$ – концентрация ионов H^+ или $(OH)^-$, образующихся при гидролизе, [моль/литр];

$C_{\text{вещества}}$ – концентрация гидролизующейся соли, [моль/литр];

h – степень гидролиза;

$K_{\text{гидр}}$ – константа гидролиза.

9.3. Вопросы для самоконтроля

1. На какие ионы диссоциирует молекула воды?
2. Что представляет из себя водородный показатель среды?
3. Что представляет из себя гидроксильный показатель среды?
4. Какое значение имеет величина концентрации ионов водорода в чистой воде при $25^\circ C$?
5. Как связаны между собой водородный и гидроксильный показатели?
6. Что такое ионное произведение воды?
7. Какое значение имеет величина ионного произведения воды при стандартных условиях?
8. Какими значениями водородного показателя среды (pH) характеризуются:
 - а) нейтральные среды,
 - б) кислые среды,
 - в) щелочные среды?
9. Какую окраску имеют наиболее распространенные индикаторы (лакмус, метилоранж и фенолфталеин) в нейтральной, кислой и щелочной средах?
10. Что такое гидролиз?
11. Какие вещества подвергаются гидролизу?
12. Какие соли подвергаются гидролизу?
13. Чем должна быть образована соль, при гидролизе которой получается:
 - а) основная соль, б) кислая соль?
14. Чем должна быть образована соль, чтобы при ее гидролизе образовалась:
 - а) кислая среда, б) щелочная среда?
15. В каком случае гидролиз соли протекает практически полностью?
16. Какими количественными характеристиками можно оценить процесс гидролиза?
17. Как связаны между собой степень гидролиза и константа гидролиза?
18. От каких факторов зависит процесс гидролиза?
19. Каким образом следует изменить температуру, чтобы усилить процесс гидролиза соли?
20. Каким образом следует изменить концентрацию раствора, чтобы усилить процесс гидролиза соли?
21. Как рассчитать величину pH среды при гидролизе соли?

9.4. Комплексные тесты для самоконтроля по темам «Водородный показатель среды, гидролиз»

Вариант № 1

1. Под каким номером указана окраска, которую имеет индикатор фенолфталеин в кислой среде:

- 1) синий,
- 2) желтый,
- 3) малиновый,
- 4) бесцветный
- 5) фиолетовый,
- 6) красный.

2. Чему равно значение pH раствора, концентрация ионов водорода в котором равна 10^{-8} моль/литр?

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы солей, в водных растворах которых индикатор фенолфталеин приобретает малиновую окраску:

- 1) иодид калия,
- 2) хлорид хрома (III),
- 4) карбонат натрия,
- 8) сульфат меди (II),
- 16) сульфид калия.

4. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнение реакции гидролиза $Al_2(SO_4)_3$.

Ответы см. на стр. 246.

Вариант № 2

Под каким номером указана окраска, которую имеет индикатор метилоранж в щелочной среде:

- 1) синий,
- 2) желтый,
- 3) малиновый,
- 4) бесцветный,
- 5) фиолетовый,
- 6) красный?

2. Чему равно значение водородного показателя среды, если концентрация ионов гидроксидов равна 10^{-5} моль/литр.

3. Под каким номером приведено название соли, в водном растворе которой концентрация ионов водорода наибольшая:

- 1) гидрокарбонат калия,
- 2) хлорид железа (III),
- 3) нитрат бария,
- 4) алюминат натрия,
- 5) ацетат аммония?

4. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнение реакции гидролиза SnCl_2 .

Ответы см. на стр. 246.

Вариант № 3

1. Под каким номером указана окраска, которую имеет индикатор фенолфталеин в щелочной среде:

- 1) синий,
- 2) желтый,
- 3) малиновый,
- 4) бесцветный
- 5) фиолетовый,
- 6) красный?

2. Чему равно значение водородного показателя среды в растворе, содержащем 0,1 моль сильной кислоты? (Диссоциацию кислоты считать полной).

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, при гидролизе которых образуется основная соль:

- 1) Na_2CO_3 , 2) KCN , 4) AlCl_3 , 8) K_2CO_3 , 16) K_3PO_4 .

4. Напишите в молекулярной и ионно – молекулярной формах уравнение реакции гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ответы см. на стр. 246.

9.5. Вопросы и упражнения

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, подвергающихся гидролизу:

- 1) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$, 2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 4) CaCO_3 , 8) Na_2CO_3 ,
16) $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$, 32) BaSO_4 .

2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, подвергающихся гидролизу:

- 1) фенол, 2) сульфит натрия, 4) стеарат калия, 8) метилацетат,
16) хлорид фосфора (V), 32) ортофосфат железа (III).

3. Под каким номером указана реакция среды, которую имеет водный раствор хлорида железа (III):

- 1) нейтральную, 2) щелочную, 3) кислую?

4. Под каким номером указана реакция среды, которую имеет водный раствор сульфата алюминия:

- 1) кислую, 2) нейтральную, 3) щелочную?

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, в водных растворах которых концентрация ионов OH^- больше концентрации ионов H^+ :

1) ZnCl_2 , 2) NaCl , 4) NH_4Cl , 8) Na_2CO_3 , 16) K_2S , 32) K_2SO_4 .

6. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, гидролиз которых протекает практически полностью:

1) Na_2S , 2) ZnCl_2 , 4) Al_2S_3 , 8) NaCl , 16) $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, 32) CuSO_4 .

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, в водных растворах которых концентрация ионов водорода больше концентрации ионов гидроксидов:

1) NaNO_3 , 2) ZnCl_2 , 4) K_2CO_3 , 8) NaCl , 16) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 32) CuSO_4 .

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, водные растворы которых имеют кислую реакцию среды:

1) NaNO_3 , 2) Na_2CO_3 , 8) $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, 16) AlCl_3 , 32) Na_3PO_4 .

9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, в водных растворах которых индикатор лакмус приобретает красную окраску:

1) CuCl_2 , 2) LiOH , 4) Na_2S , 8) Na_2SO_4 , 16) KCl , 32) FeCl_3 .

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы солей, в водных растворах которых индикатор фенолфталеин приобретает малиновую окраску:

1) иодид калия, 2) хлорид хрома (III), 4) карбонат натрия,
8) сульфат меди (II), 16) сульфид калия.

11. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, водные растворы которых окрашивают индикатор метилоранж в желтый цвет:

1) NH_4NO_3 , 2) K_2S , 4) CaCl_2 , 8) Na_2SO_4 , 16) CH_3COONa , 32) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

12. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, водные растворы которых окрашивают индикатор лакмус в красный цвет:

1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2) KCl , 4) CaCl_2 , 8) Na_2SO_4 , 16) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 32) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

13. Под каким номером приведены классы веществ, которые, в основном, получаются при растворении в воде сульфида магния:

1) основание и кислая соль, 2) кислота и основная соль,
3) основание и кислота?

14. Под каким номером приведены классы веществ, которые, в основном, получаются при растворении в воде карбоната алюминия:

1) основная соль и кислота, 2) кислая соль и основание,
3) основание и кислота?

15. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, при гидролизе которых образуется основная

соль:

1) Na_2CO_3 , 2) KCN , 4) AlCl_3 , 8) K_2CO_3 , 16) K_3PO_4 .

16. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, образующихся при гидролизе сульфата меди (II) по первой ступени:

- 1) гидроксид меди (II),
- 2) серная кислота
- 4) сульфат гидроксомеди (II),
- 8) вода,
- 16) гидросульфат меди (II).

17. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены факторы, способствующие усилению гидролиза раствора хлорида железа (III):

- 1) разбавление раствора,
- 2) добавление кислоты,
- 4) добавление щелочи,
- 8) охлаждение раствора,
- 16) нагревание раствора,
- 32) увеличение концентрации соли.

18. Под каким номером приведено название соли, в водном растворе которой концентрация ионов водорода наибольшая:

- 1) гидрокарбонат калия,
- 2) хлорид железа (III),
- 3) нитрат бария,
- 4) алюминат натрия,
- 5) ацетат аммония?

19. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены соли, при сливании водных растворов которых гидролиз взаимно усиливается:

- 1) нитрат меди (II) и карбонат калия,
- 2) хлорид алюминия и карбонат натрия,
- 4) гидрокарбонат калия и сульфид натрия,
- 8) сульфат цинка и нитрат железа (II).

9.6. Ответы на задания тестов для самоконтроля

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3	
Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
1	4	1	2	1	3
2	8	2	9	2	1
3	20	3	2	3	4

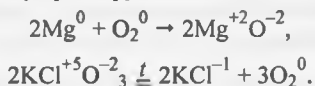
4	—	4	—	4	—

Глава 10

Окислительно-восстановительные реакции

10.1. Основные положения

Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул реагирующих веществ:



Напомним, что степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, возникающий исходя из предположения, что электроны не смещены, а полностью отданы атому более электроотрицательного элемента.

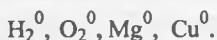
Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью — положительные.

Степень окисления — формальное понятие; в ряде случаев значение степени окисления элемента не совпадает с его валентностью.

Для нахождения степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, следует иметь в виду следующие правила:

1. Степень окисления атомов элементов в молекулах простых веществ равна нулю.

Например:



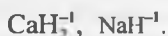
2. Степень окисления атомов водорода в соединениях обычно равна +1.

Например



Исключения: в гидридах (соединениях водорода с металлами) степень окисления атомов водорода равна -1 .

Например:



3. Степень окисления атомов кислорода в соединениях обычно равна -2 .

Например:

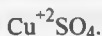


Исключения:

- степень окисления кислорода во фториде кислорода (OF_2) равна $+2$.
- степень окисления кислорода в пероксидах (H_2O_2 , Na_2O_2), содержащих пероксидную группу ($-\text{O}-\text{O}-$), равна -1 .

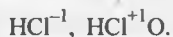
4. Степень окисления металлов в соединениях обычно положительная величина.

Например:



5. Степень окисления неметаллов может быть и отрицательной, и положительной.

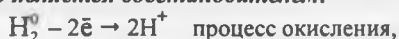
Например:



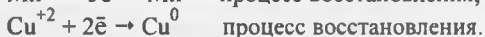
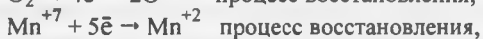
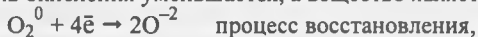
6. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

Окислительно-восстановительные реакции представляют собой два взаимосвязанных процесса – процесса окисления и процесса восстановления.

Процесс окисления – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; при этом степень окисления увеличивается, а вещество является восстановителем:



Процесс восстановления – это процесс присоединения электронов, при этом степень окисления уменьшается, а вещество является окислителем:



Окислитель – вещество, которое принимает электроны и при этом восстанавливается (степень окисления элемента понижается).

Восстановитель – вещество, которое отдает электроны и при этом окисляется (степень окисления элемента понижается).

Сделать обоснованное заключение о характере поведения вещества в конкретных окислительно-восстановительных реакциях можно на

основании значения окислительно-восстановительного потенциала, который рассчитывается по величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Однако, в ряде случаев, можно, не прибегая к расчетам, а зная общие закономерности, определить, какое вещество будет являться окислителем, а какое - восстановителем, и сделать заключение о характере протекания окислительно - восстановительной реакции.

Типичными восстановителями являются:

- некоторые простые вещества:
 - металлы: например, Na, Mg, Zn, Al, Fe,
 - неметаллы: например, H₂, C, S;
- некоторые сложные вещества: например, сероводород (H₂S) и сульфиды (Na₂S), сульфиты (Na₂SO₃), оксид углерода (II) (CO), галогеноводороды (HI, HBr, HCl) и соли галогеноводородных кислот (KI, NaBr), аммиак (NH₃);
- катионы металлов в низших степенях окисления: например, SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃;
- катод при электролизе.

Типичными окислителями являются:

- некоторые простые вещества – неметаллы: например, галогены (F₂, Cl₂, Br₂, I₂), халькогены (O₂, O₃, S);
- некоторые сложные вещества: например, азотная кислота (HNO₃), серная кислота (H₂SO_{4конц}), перманганат калия (K₂MnO₄), бихромат калия (K₂Cr₂O₇), хромат калия (K₂CrO₄), оксид марганца (IV) (MnO₂), оксид свинца (IV) (PbO₂), хлорат калия (KClO₃), пероксид водорода (H₂O₂);
- анод при электролизе.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций следует иметь в виду, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Существуют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций – *метод электронного баланса и электронно-ионный метод (метод полуреакций)*.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса следует придерживаться определенного порядка действий. Рассмотрим порядок составления уравнений этим методом на примере реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия в кислой среде.

- 1) Записываем схему реакции (указываем реагенты и продукты реакции):



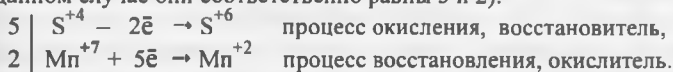
- 2) Определяем степени окисления у атомов элементов, изменяющих ее величину:



3) Составляем схему электронного баланса. Для этого записываем химические знаки элементов, атомы которых изменяют степень окисления, и определяем, сколько электронов отдают или присоединяют соответствующие атомы или ионы.

Указываем процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

Уравниваем количество отданных и принятых электронов и, таким образом, определяем коэффициенты при восстановителе и окислителе (в данном случае они соответственно равны 5 и 2):



4) Далее остальные элементы уравниваем обычным путем и заменяем стрелку в схеме на знак равенства в уравнении реакции:



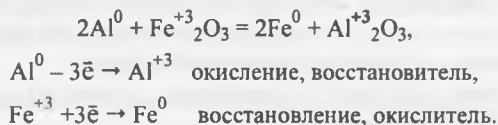
5) Если водород и кислород не меняет своих степеней окисления, то их количество подсчитывают в последнюю очередь и добавляют нужное количество молекул воды в левую или правую часть уравнения.

Окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три типа:

- *реакции межмолекулярного окисления - восстановления,*
- *реакции внутримолекулярного окисления - восстановления,*
- *реакции самоокисления – самовосстановления, или диспропорционирования.*

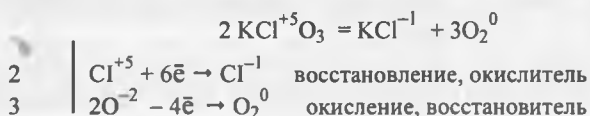
Реакциями межмолекулярного окисления – восстановления называются окислительно-восстановительные реакции, окислитель и восстановитель в которых представлены молекулами разных веществ.

Например:



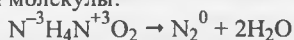
В этой реакции восстановитель (Al) и окислитель (Fe^{+3}) входят в состав различных молекул.

Реакциями внутримолекулярного окисления – восстановления называются реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы (и представлены либо разными элементами, либо одним элементом, но с разными степенями окисления):



В этой реакции восстановитель (O^{-2}) и окислитель (Cl^{+5}) входят в состав одной молекулы и представлены различными элементами.

В реакции термического разложения нитрита аммония меняют свои степени окисления атомы одного и того же химического элемента — азота, входящие в состав одной молекулы:



Реакции подобного типа часто называют реакциями *контрпропорционирования*.

Реакции самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования) — *это реакции, при протекании которых один и тот же элемент с одной и той же степенью окисления сам и повышает, и понижает свою степень окисления.*

Например:



Реакции диспропорционирования возможны, когда в исходном веществе элемент имеет промежуточную степень окисления.

Свойства простых веществ могут прогнозироваться по положению атомов их элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Так, все металлы в окислительно-восстановительных реакциях будут являться восстановителями. Катионы металлов могут быть и окислителями. Неметаллы в виде простых веществ могут быть как окислителями, так и восстановителями (исключая фтор и инертные газы).

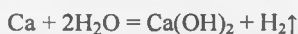
Окислительная способность неметаллов усиливается в периоде слева направо, а в группе — снизу вверх.

Восстановительные способности, наоборот, уменьшаются слева направо и снизу вверх как для металлов, так и для неметаллов.

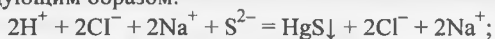
Если окислительно-восстановительная реакция металлов происходит в растворе, то для определения восстановительной способности используют *ряд стандартных электродных потенциалов* (ряд активности металлов). В этом ряду металлы расположены по мере убывания восстановительной способности их атомов и возрастания окислительной способности их катионов (см. табл. 9 приложения).

Наиболее активные металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до магния, могут реагировать с водой, вытесняя из нее водород.

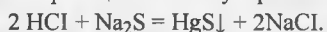
Например:



в правой части. В связи с этим, полное ионно-молекулярное уравнение запишется следующим образом:



Соответственно, уравнение реакции в молекулярном виде будет иметь вид:



8.1.2. Произведение растворимости.

Процесс растворения твердых малорастворимых электролитов в воде будет протекать до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор, т.е. раствор, содержащий максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества и в котором данное вещество больше не растворяется. Между растворяемым веществом и находящимися в растворе ионами этого вещества устанавливается динамическое равновесие. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие между сульфатом кальция, находящимся в осадке и ионами, на которое диссоциирует данное вещество, находящимися в растворе:



Константа равновесия для этого процесса может быть выражена уравнением:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

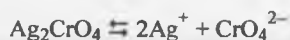
Так как в знаменателе дроби обозначена концентрация твердого вещества, которая представляет собой постоянную величину, то ее можно ввести в значение константы. Обозначив это произведение $K \cdot [\text{CaSO}_4]$ как новую константу - PPCaSO_4 , получим:

$$\text{PP CaSO}_4 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов, является величиной постоянной при данной температуре. Эта величина является количественной характеристикой способности малорастворимого электролита к растворению. Ее называют *произведением растворимости электролита* и обозначают буквами **ПР**.

Произведение растворимости (ПР) представляет собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита.

Если электролит содержит два или несколько одинаковых иона, то концентрации этих ионов при вычислении величины ПР должны быть возведены в соответствующие степени. Эти показатели степени равны коэффициентам перед соответствующими ионами в уравнении процесса диссоциации данного электролита. Например, для раствора хромата серебра, диссоциация которого протекает по уравнению:



выражение для произведения растворимости будет иметь вид:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

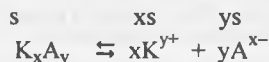
При данной температуре и в данном растворителе произведение растворимости для каждого электролита есть характерная постоянная величина. Численное значение величин произведения растворимости электролита приведено в соответствующих таблицах (см. табл. 15 приложения).

Например,

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}, \quad \text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad \text{ПР}(\text{HgS}) = 1,6 \cdot 10^{-52}.$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, если известна его растворимость, выраженная в моль/л (см. примеры решения типовых задач по теме).

Зная величину произведения растворимости можно найти растворимость данного вещества (S) и концентрацию его ионов в насыщенном растворе. Так, процесс диссоциации любого малорастворимого соединения K_xA_y можно представить в общем виде следующей схемой:



В соответствии с данным уравнением выражение для произведения растворимости будет иметь вид:

$$\text{ПР} = [\text{K}^{y+}]^x \cdot [\text{A}^{x-}]^y$$

Если обозначить растворимость (моль/л) вещества буквой S, то концентрация катионов в растворе будет равна $[\text{K}^{y+}] = xS$ (моль/л), а анионов - $[\text{A}^{x-}] = yS$ (моль/л).

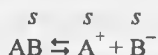
Подставив эти величины в выражение для произведения растворимости, получим:

$$\text{ПР} = [xS]^x \cdot [yS]^y$$

Отсюда величина растворимости S:

$$S = x + y \sqrt{\frac{\text{ПР}}{x^x y^y}}$$

Например, для электролита типа AB, диссоциация которого происходит на два иона, процесс будет иметь вид:



Обозначив растворимость вещества через S (моль/л), получим:

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = S, \quad \text{ПР} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] = S^2$$

Отсюда для малорастворимого электролита, диссоциирующего на два иона, например, AgCl , AgBr , BaSO_4 и т.п. величина растворимости может быть найдена по формуле:

$$S = \sqrt{ПР}$$

Если соль имеет общую формулу AB_2 , то есть она образует при диссоциации три иона по уравнению:



то в этом случае концентрация одного из ионов равна $[\text{A}^{2+}] = S$, а другого $[\text{B}^{-}] = 2S$. В этом случае величина ПР будет выражена:

$$\text{ПР} = [\text{A}^{2+}] \cdot [\text{B}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

Растворимость S для трехионных электролитов может быть найдена по формуле:

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}$$

Аналогично можно рассчитать растворимость для четырехионных:

$$S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}}$$

и пятиионных электролитов:

$$S = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}}$$

Сделать обоснованное заключение о сравнительной растворимости веществ по величине ПР можно только при аналогичных формулах веществ. Из двух однокатионных солей, например, CaSO_4 , имеющем величину $\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$, и BaSO_4 , имеющем величину $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, **большой растворимостью** обладает та соль, у которой **ПР больше**, т.е. сульфат кальция.

Знание величин произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием осадков из растворов малорастворимых электролитов. Например, если произведение концентраций ионов (ПК) в растворе меньше величины произведения растворимости (ПР):

$$\text{ПК} < \text{ПР},$$

то раствор является **ненасыщенным** и осадок не образуется. В случае, если величина произведения концентраций ионов в соответствующих степенях будет больше величины произведения растворимости, т.е. соблюдается условие:

$$\text{ПК} > \text{ПР},$$

то раствор является **перенасыщенным** и осадок может образоваться. Если

величина произведения концентраций ионов в соответствующих степенях будет равна величине произведения растворимости:

$$PK = PR,$$

то раствор является *насыщенным* и в нем имеет место равновесие между веществом в осадке и ионами, на которые диссоциирует это вещество в растворе.

Поскольку произведение растворимости есть величина постоянная, то добавление к насыщенному раствору какого-либо малорастворимого электролита раствора хорошо растворимого электролита, содержащего ион, одноименный с первым электролитом, приведет к уменьшению растворимости первого электролита и к выпадению его в осадок. Так растворимость фторида кальция CaF_2 снизится, если к его насыщенному раствору добавить любой раствор, содержащий ионы кальция Ca^{2+} , например, хлорид кальция.

Следует иметь в виду, что для точных вычислений, связанных с понятием произведения растворимости, следует использовать не концентрации, а активности ионов в растворе.

8.2. Примеры решения типовых задач по теме

Пример 1. Чему равна степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе этого вещества, если величина константы диссоциации этой кислоты равна $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

Так как уксусная кислота является слабым электролитом ($K_d \ll 1$), то можно воспользоваться законом разбавления Оствальда для слабых электролитов:

$$K = \alpha^2 C,$$

отсюда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

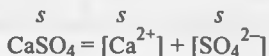
Подставляя в эту формулу численные значения константы диссоциации и концентрации, получим:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-4}} = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ или } 1,34\%$$

Пример 2. Чему равна величина произведения растворимости сульфата кальция при 20°C , если растворимость этого вещества при данных условиях равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л?

Решение.

Сульфат кальция диссоциирует по уравнению:



Обозначим концентрацию растворенного вещества, равную $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л буквой S . Исходя из уравнения процесса электролитической диссоциации следует, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ тоже равны S . Следовательно, величина произведения растворимости этой соли:

$$ПР CaSO_4 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S^2 = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Пример 3. Может ли образоваться осадок $CaSO_4$, если при $20^\circ C$ смешать равные объемы $0,001$ М растворов Na_2SO_4 и $CaCl_2$?

Решение.

Концентрация ионов кальция и сульфат ионов в исходных растворах равны и соответствуют концентрации растворенного вещества:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При смешении растворов происходит их разбавление в два раза, и концентрации ионов, соответственно, уменьшаются:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [CO_3^{2-}] = 10^{-3}/2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

Произведение концентраций ионов в образовавшемся растворе ПК будет равно:

$$ПК = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

Величина произведения растворимости для сульфата кальция при данной температуре (по данным табл. 14 приложения) равна

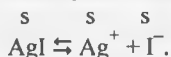
$$ПР CaSO_4 = 9,1 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, $ПК < ПР CaSO_4$ – осадок не образуется.

Пример 4. Вычислить растворимость иодида серебра и концентрации его ионов в насыщенном растворе при $20^\circ C$.

Решение.

Иодид серебра диссоциирует по уравнению



Величина произведения растворимости при данной температуре (табл. 14 приложения) для иодида серебра равна: $ПР AgI = 1,1 \cdot 10^{-16}$;

Обозначив растворимость этого вещества буквой S , по уравнению процесса диссоциации определим, что концентрации каждого иона в растворе тоже равны S :

$$[Ag^+] = [I^-] = S$$

Тогда произведение растворимости и растворимость будут равны:

$$ПР AgI = [Ag^+] \cdot [I^-] = S \cdot S = S^2, \text{ отсюда}$$

$$S = \sqrt{ПР} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-16}} = 1,05 \cdot 10^{-8}$$

Концентрация ионов серебра и ионов иода в насыщенном растворе иодида серебра при 20°C равны:

$$[\text{Ag}^+] = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}; [\text{I}^-] = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

8.3. Вопросы для самоконтроля

1. Чем обусловлена электропроводность растворов электролитов?
2. Что называется процессом «электролитической диссоциации»?
3. Какую роль при электролитической диссоциации играет растворитель?
4. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации?
5. Что такое:
а) катионы, б) анионы?
6. Как называются ионы, движущиеся при электролизе:
а) к катоду, б) аноду?
7. Как заряжен а) катод, б) анод?
8. Чем отличаются ионы, содержащиеся в кристаллической решетке хлорида натрия, от ионов, содержащихся в растворе?
9. Как называются нижеприведенные процессы:
а) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, б) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$?
Как можно осуществить эти процессы?
10. На какие ионы диссоциируют:
а) основания, г) кислые соли,
б) кислоты, д) основные соли
в) средние соли. е) двойные соли?
11. Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, могут содержать в водном растворе дигидрофосфат ион:
 H_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, NaH_2PO_4 ?
Назовите эти вещества.
12. Что такое степень электролитической диссоциации?
13. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации?
14. Как подразделяются все электролиты по величине степени диссоциации?
15. Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, являются слабыми основаниями:
 NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, LiOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, NH_4OH ?
16. Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, являются сильными кислотами: HCl , H_2S , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2CO_3 , HNO_3 , CH_3COOH ?
Назовите все приведенные кислоты.
17. Перечислите условия, при которых реакции обмена в растворах электролитов протекают практически до конца (необратимо).
18. Укажите признак практической необратимости следующих реакций ионного обмена:
а) между кристаллической поваренной солью и концентрированным раствором серной кислоты при нагревании,

- б) между растворами хлорида бария и сульфата натрия,
- в) между растворами гидроксида калия и азотной кислоты.

19. Составьте молекулярные и ионно - молекулярные уравнения реакций, происходящих между растворами следующих веществ:

- а) хлорида железа (III) и гидроксида калия,
- б) карбоната натрия и азотной кислоты,
- в) гидроксида алюминия и уксусной кислоты,
- г) гидроксида цинка и гидроксида натрия.

20. Подберите по три молекулярных уравнения к каждому краткому ионно-молекулярному уравнению:



21. При помощи молекулярных и ионно-молекулярных уравнений ответьте на вопросы;

а) растворы каких солей можно смешать для получения в осадке сульфата свинца (II)?

б) каким способом из хлорида натрия можно получить нитрат натрия?

в) как из раствора сульфата натрия можно получить гидроксид натрия?

г) как из раствора хлорида железа (III) получить гидроксид железа (III)?

д) как раствор сульфата алюминия превратить в хлорид алюминия?

22. Какие растворы называют а) насыщенными, б) ненасыщенными, в) пересыщенными.

23. Что такое произведение растворимости?

24. Как связаны между собой величины произведения растворимости ПР и растворимость S для: а) бинарного электролита, б) трехионного электролита, в) четырехионного электролита, г) пятиионного электролита?

25. Сформулируйте условия: а) равновесия в системе осадок-раствор, б) образования осадка, в) растворения осадка.

26. Как влияет добавление сильного электролита, содержащего одноименный ион на растворимость слабого электролита.

8.4. Тесты для самоконтроля знаний теории по теме «Электролитическая диссоциация»

Вариант № 1

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, являющихся неэлектролитами:

- 1) гидроксид бария,
- 2) сера,
- 4) уксусная кислота,
- 8) глюкоза,
- 16) бензол,
- 32) вода.

2. Под каким номером приведена формула частиц (из числа приведенных

ниже), концентрация которых в насыщенном водном растворе сероводорода наибольшая:

- 1) H^+ , 2) H_2S , 3) S^{2-} , 4) HS^- , 5) OH^- ?

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены факторы, способствующие усилению процесса диссоциации слабой кислоты:

- 1) добавление сильной кислоты,
2) добавление щелочи,
4) повышение температуры,
8) разбавление раствора,
16) охлаждение раствора.

4. Под каким номером приведены суммы коэффициентов в полном и сокращенном ионно-молекулярных уравнениях реакций между сульфатом железа (II) и гидроксидом калия (с образованием гидроксида железа):

- 1) 12 и 6, 2) 12 и 4, 3) 10 и 3, 4) 10 и 4?

Ответы на задания тестов см. на стр. 230.

Вариант № 2

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены неверные утверждения:

- 1) практически все растворимые соли являются сильными электролитами,
2) степень диссоциации хлорида натрия в бензоле больше, чем в воде,
4) электролитическая диссоциация происходит под действием электрического тока,
8) чем выше растворимость вещества в воде, тем больше степень диссоциации этого вещества.

2. Чему равно число ионов, которые образуются при полной диссоциации молекулы хлорида железа (III)?

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы ионов, способных находиться совместно в значительных количествах:

- 1) Ba^{2+} и SO_4^{2-} , 2) OH^- и H^+ 4) Ag^+ и S^{2-} , 8) NH_4^+ и Cl^- ,
16) Cu^{2+} и NO_3^- , 32) Al^{3+} и OH^- .

4. Чему равна сумма коэффициентов в полном ионно-молекулярном уравнении реакции между раствором сульфата цинка и избытком раствора гидроксида калия, приводящая к образованию тетрагидроксоцинката калия?

Ответы на задания тестов см. на стр. 230.

Вариант № 3

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, водные растворы которых хорошо проводят электрический ток:

- 1) азот,
- 2) азотная кислота,
- 4) хлороводород,
- 8) оксид натрия,
- 16) сахароза
- 32) сульфат магния.

2. Под каким номером приведена формула иона, концентрация которого в растворе ортофосфорной кислоты наибольшая:

- 1) HPO_4^{2-} , 2) H_2PO_4^- , 3) PO_4^{3-} , 4) H^+ ?

3. Чему равна сумма коэффициентов, стоящих перед формулами неэлектролитов в уравнении реакции алюминия с разбавленным раствором серной кислоты?

4. Под каким номером приведены суммы коэффициентов в полном и сокращенном ионно-молекулярных уравнениях реакций между сульфатом железа (II) и гидроксидом калия (с образованием гидроксида железа):

- 1) 12 и 6, 2) 12 и 4, 3) 10 и 3, 4) 10 и 4?

Ответы на задания тестов см. на стр.230

8.5. Ответы на задания тестов для самоконтроля знаний теории по теме «Электролитическая диссоциация»

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3	
Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
1	26	1	14	1	46
2	2	2	4	2	4
3	14	3	24	3	5
4	14	4	16	4	4

8.6. Вопросы и упражнения для самоподготовки по теме «электролитическая диссоциация»

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены неверные утверждения:

- 1) практически все соли являются сильными электролитами,
- 2) степень диссоциации хлорида натрия в бензоле больше, чем в воде,
- 4) электролитическая диссоциация происходит под действием электрического тока,
- 8) чем выше степень диссоциации, тем лучше вещество растворимо в воде.

2. Под каким номером приведена формула частиц, концентрация которых в насыщенном растворе сероводорода наибольшая:

- 1) H^+ , 2) H_2S , 3) S^{2-} , 4) HS^- , 5) OH^- ?

3. Под каким номером приведена формула иона, концентрация которого в растворе ортофосфорной кислоты наибольшая:

- 1) HPO_4^{2-} 2) H_2PO_4^- 3) PO_4^{3-} 4) H^+ ?

4. Какое количество электролита в молях диссоциировано на ионы, если

в растворе присутствует 5 моль электролита, а степень диссоциации равна 80 %?

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, являющихся электролитами:

- 1) глицерин,
- 2) оксид меди (II),
- 4) уксусная кислота,
- 8) хлорид калия,
- 16) крахмал,
- 32) ацетат аммония.

6. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, являющихся сильными электролитами:

- 1) BaCl_2 , 2) H_2S , 4) CH_3COOH , 8) HNO_2 , 16) NH_4OH , 32) HI .

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы ионов, способных находиться совместно в значительных количествах:

- 1) Ba^{2+} и SO_4^{2-} , 2) OH^- и H^+ , 4) Ag^+ и S^{2-} , 8) NH_4^+ и Cl^- ,
16) Cu^{2+} и NO_3^- 32) Al^{3+} и OH^- .

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, являющихся неэлектролитами:

- 1) гидроксид бария,
- 2) ксилол,
- 4) уксусная кислота,
- 8) глюкоза,
- 16) этиленгликоль,
- 32) вода.

9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, водные растворы которых хорошо проводят электрический ток:

- 1) азот,
- 2) азотная кислота,
- 4) хлороводород,
- 8) оксид азота (IV),
- 16) сахароза,
- 32) сульфат магния.

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы названий веществ, водные растворы каждого из которых хорошо проводят электрический ток:

- 1) метанол и ацетон,
- 2) оксид натрия и перманганат калия,
- 4) уксусная кислота и крахмал,
- 8) хлорид калия и хлороводород,
- 16) сахароза и гидроксид бария,

32) хлорат калия и оксид железа (III).

11. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия класса веществ, представители которого могут при электролитической диссоциации образовывать гидроксид-ионы:

- 1) кислоты,
- 2) кислые соли,
- 4) амфотерные гидроксиды,
- 8) средние соли,
- 16) основания,
- 32) основные соли.

12. Под каким номером расположено название реакции взаимодействия кальция с водой:

- 1) замещения,
- 2) нейтрализации,
- 3) обмена,
- 4) гидратации,
- 5) соединения?

13. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия реакций, соответствующих взаимодействию гидроксида бария с серной кислотой:

- 1) замещения,
- 2) нейтрализации,
- 4) обмена,
- 8) гидролиза
- 16) соединения,
- 32) гидратации.

14. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы названий веществ, каждое из которых обладает амфотерными свойствами:

- 1) гидроксид бериллия и гидроксид цинка,
- 2) оксид натрия и перманганат калия,
- 4) уксусная кислота и гидроксид хрома (III),
- 8) метиламин и серная кислота,
- 16) гидроксид олова (II) и гидроксид алюминия.

15. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы названий веществ, каждое из которых является слабым электролитом:

- 1) гидроксид аммония и нитрат серебра,
- 2) угольная кислота и сероводородная кислота,
- 4) уксусная кислота и гидроксид хрома (III),
- 8) хлорид кальция и хлорная кислота,
- 16) гидроксид натрия и хлор.

16. Под каким номером расположены группы названий веществ, для каждого из которых группа OH^- (гидроксильная группа) является функциональной:

- 1) амины, щелочи, кислоты,
- 2) амфотерные гидроксиды, фенолы, аминокислоты,
- 3) основания, спирты, фенолы,
- 4) соли, кислоты, основания?

17. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены факторы, способствующие усилению процесса диссоциации слабой кислоты:

- 1) добавление сильной кислоты,
- 2) добавление щелочи,
- 4) повышение температуры,
- 8) разбавление раствора,
- 16) охлаждение раствора.

18. Под каким номером приведены названия веществ, взаимодействию между которыми соответствует следующее краткое ионно-молекулярное уравнение $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$:

- 1) соляная кислота и гидроксид магния,
- 2) сероводородная кислота и гидроксид калия,
- 3) серная кислота и гидроксид аммония,
- 4) азотная кислота и гидроксид лития?

19. Под каким номером приведены названия веществ, взаимодействию между которыми соответствует следующее краткое ионно-молекулярное уравнение $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

- 1) соляная кислота и гидроксид кальция,
- 2) сероводородная кислота и карбонат калия,
- 3) серная кислота и оксид углерода (IV),
- 4) азотная кислота и карбонат лития?

20. Чему равна сумма коэффициентов, стоящих перед формулами неэлектролитов в уравнении реакции алюминия с разбавленным раствором серной кислоты?

21. Чему равна сумма коэффициентов, стоящих перед формулами сильных электролитов в уравнении реакции оксида железа (III) с раствором серной кислоты?

22. Под каким номером приведена группа формул ионов, с помощью которых можно установить качественный состав хлорида бария:

- 1) Ca^{2+} и SO_4^{2-} , 2) OH^- и Ag^+ , 3) OH^- и H^+ , 4) SO_4^{2-} и Ag^+ ?

23. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены группы названий веществ, реакция между которыми протекает практически необратимо:

- 1) гидроксид железа (II) и серная кислота,
- 2) хлорид алюминия и гидроксид калия,
- 4) карбонат калия и соляная кислота,

- 8) карбонат кальция и гидроксид натрия,
16) сульфат меди (II) и нитрат калия.

24. В растворе содержится азотная кислота массой 126 г. Сколько моль ионов водорода находится в этом растворе? (Степень диссоциации азотной кислоты считать равной 100 %).

25. В растворе сульфата алюминия находится 6 моль сульфат-ионов. Чему равно количество вещества ионов алюминия (в молях) в этом растворе? Степень диссоциации считать равной 100 %.

26. В воде растворен хлороводород массой 365 г. Сколько моль ионов водорода содержится в полученном растворе? (Степень диссоциации хлороводородной кислоты считать равной 100 %).

27. Под каким номером приведены суммы коэффициентов в полном и сокращенном ионно-молекулярных уравнениях реакций между карбонатом натрия и уксусной кислотой (с образованием углекислого газа):

- 1) 11 и 6, 2) 11 и 7, 3) 10 и 6, 4) 10 и 7?

28. Под каким номером приведены суммы коэффициентов в полном и сокращенном ионно-молекулярных уравнениях реакций между сульфатом магния и гидроксидом калия (с образованием гидроксида магния):

- 1) 12 и 6, 2) 12 и 4, 3) 10 и 3, 4) 10 и 4?

29. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, в водных растворах которых содержатся хлорид-ионы:

- 1) FeCl , 2) CaClOCl , 4) NH_4Cl , 8) NaClO_3 , 16) KClO_4 , 32) HCl .

30. Чему равна сумма коэффициентов в полном ионно-молекулярном уравнении реакции между раствором сульфата цинка и избытком раствора гидроксида калия?

31. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, в результате реакции ионного обмена между которыми можно получить карбонат кальция:

- 1) кальций и оксид углерода (IV),
2) оксид кальция и оксид углерода (IV),
4) нитрат кальция и карбонат натрия,
8) хлорид кальция и углекислый газ,
16) карбонат калия и гидроксид кальция.

32. Чему равна сумма коэффициентов в кратком ионно-молекулярном уравнении реакции между гидрокарбонатом натрия и раствором соляной кислоты?

33. Под каким номером указаны суммы всех коэффициентов в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном уравнениях реакции гидроксида калия с сероводород одной кислотой, приводящей к образованию сульфида:

- 1) 6, 10, 6, 2) 6, 12, 3, 3) 4, 10, 6, 4) 4, 12, 3?

34. В двух литрах воды растворяется 0,0664 г Ag_2CrO_4 . Вычислите величину произведения растворимости этой соли.

- 1) $9,64 \cdot 10^{-2}$ 2) $3,32 \cdot 10^{-2}$ 3) $8,95 \cdot 10^{-4}$ 4) $4 \cdot 10^{-12}$

35. Произведение растворимости AgCl при 25°C равно $1,80 \cdot 10^{-10}$.

Вычислить растворимость этой соли в граммах на 1 л.

- 1) $1,05 \cdot 10^{-5}$, 2) $1,78 \cdot 10^{-10}$, 3) $8,95 \cdot 10^{-4}$, 4) $2,49 \cdot 10^{-3}$.

36. Каково условие растворения осадка:

- 1) $\text{ПК} < \text{ПР}$, 2) $\text{ПК} > \text{ПР}$, 3) $\text{ПК} = \text{ПР}$,

37. Может ли образоваться осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, если смешать равные объемы 0,5 М раствора MnCl_2 и 0,1 М раствора NaOH :

- 1) раствор ненасыщенный, осадок не образуется;
2) раствор насыщенный, имеет место равновесие;
3) раствор перенасыщенный, осадок может образоваться?

38. Как влияет добавление сильного электролита, содержащего одноименный ион на растворимость малорастворимого соединения:

- 1) не влияет;
2) растворимость увеличивается;
3) растворимость уменьшается?

Глава 9

Водородный показатель среды. Гидролиз солей

9.1. Водородный показатель среды

Вода является слабым электролитом. Обратимый процесс диссоциации этого электролита можно представить следующим уравнением:



Значение константы диссоциации позволяет судить о том, что равновесие процесса диссоциации воды смещено в сторону исходных веществ.

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ в знаменателе предыдущей дроби можно считать величиной постоянной и равной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Таким образом,

$$[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{дисс.}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}.$$

Эту величину, представляющую собой *произведение концентраций ионов водорода на концентрацию ионов гидроксидов* называют **ионным произведением воды**, или **константой воды** K_w :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды K_w является постоянной величиной как для чистой воды, так и для разбавленных растворов любых электролитов.

Величина ионного произведения воды увеличивается при повышении температуры.

В чистой воде концентрации гидроксид – ионов и ионов водорода равны:

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

Для оценки реакции среды была введена специальная величина – **водородный показатель среды**, или **pH**, представляющая собой **логарифм концентрации ионов H^+ с обратным знаком**:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Для чистой воды:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Если в растворе концентрация ионов водорода равна 10^{-5} моль/л, то водородный показатель этого раствора $\text{pH} = 5$. Изменение величины водородного показателя pH на единицу обусловлено десятикратным

изменением концентрации ионов водорода в растворе. Так, концентрация ионов водорода в растворе с $pH = 3$, соответственно, в 10 и 1000 раз выше, чем в растворах с $pH = 4$ и 6.

Если в растворе концентрация ионов H^+ больше, чем 10^{-7} моль/л, то pH такого раствора будет меньше 7, что является показателем *кислой реакции среды раствора*.

Если $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, то $pH > 7$ и раствор имеет *щелочную реакцию среды*.

Логарифм концентрации ионов OH^- с обратным знаком называется гидроксильным показателем.

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

Сумма величин водородного и гидроксильного показателей является постоянной величиной для любого водного раствора

$$pH + pOH = 14.$$

Зная одну из этих величин, легко определить другую.

pH	Концентрация, моль/л		Реакция среды
	ионов водорода	гидроксид-ионов	
< 7	$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$	Кислая
7	$[H^+] = 10^{-7}$	$[OH^-] = 10^{-7}$	Нейтральная
> 7	$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$	Щелочная

Величина концентрации (активности) ионов водорода в растворе на практике определяется, в основном, двумя методами – *колориметрическим и потенциометрическим*.

Определение pH-среды колориметрическим методом

Колориметрические методы определения реакции среды основаны на свойстве некоторых веществ изменять свою окраску в зависимости от активности ионов водорода в растворе. Такие вещества получили название *кисотно - основных индикаторов*. Наиболее распространенными в лабораторной практике индикаторами являются такие вещества, как *фенолфталеин, метилоранж и лакмус*.

Кисотно-основные индикаторы обычно представляют собой сложные органические вещества: это слабые электролиты, обладающие кислотными или основными свойствами. Любой индикатор такого рода диссоциирует в растворе по уравнению:



где $HInd$ и $IndOH$ – молекулярная форма индикатора; Ind^- и Ind^+ – ионная форма индикатора.

водородного электрода (хотя и точно воспроизводимого, но не очень удобного в обращении) часто применяют более удобные в работе электроды сравнения, например, *каломельный, хлорсеребряный и медносульфатный электроды*. Потенциалы некоторых электродов сравнения по отношению к нормальному водородному электроду приведены в табл.11.1.

Измерив величину потенциала какого-либо исследуемого электрода по отношению к какому-либо электроду сравнения, можно, используя данные таблицы 11.1, пересчитать полученное значение на значение по отношению к стандартному водородному электроду.

Таблица 11.1.

Потенциалы электродов сравнения по отношению и нормальному водородному электроду

Электрод сравнения	Обозначение	Потенциал, В
Стандартный водородный	Pt, H ₂ /H ₂ SO ₄	0,000
Каломельный	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl	
• насыщенный		+0,241
• 1 нормальный		+0,280
• 0,1 нормальный		+0,336
Хлорсеребряный	Ag/AgCl/KCl	
• насыщенный		+0,201
• 0,1 нормальный		+0,290
Медносульфатный	Cu/CuSO ₄	
• насыщенный		+0,300

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, можно получить ряд, называемый рядом стандартных электродных потенциалов (рядом активностей):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Числовые значения стандартных электродных потенциалов для ряда металлов приведены в табл. 9 приложения.

Исходя из ряда стандартных электродных потенциалов, можно сделать следующие выводы:

1. Чем левее в ряду находится металл, тем он химически активнее, тем металл легче окисляется и труднее восстанавливаются его ионы.
2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) следующие за ним металлы из растворов их солей.
3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот типа серной или соляной, анионы которых не проявляют окислительных свойств; стоящие правее

водорода, его не вытесняют.

4. Чем дальше расположены два металла в ряду друг от друга, тем большее значение ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

Потенциалы электродов при условиях, отличающихся от стандартных, можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_{\text{окисл. ф.}}}{a_{\text{восст. ф.}}},$$

где: E - потенциал электрода при условиях, отличающихся от стандартных, В;

E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К)

F - число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

n - число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе;

$a_{\text{окис. ф.}}$ - активность окисленной формы, моль/л;

$a_{\text{восст. ф.}}$ - активность восстановительной формы, моль/л;

Напомним, что под активностью иона понимают ту его «эффективную» или условную концентрацию, соответственно которой он проявляет себя при химических процессах. Активность иона (a) равна его концентрации (C), умноженной на коэффициент активности (f):

$$a = f \cdot C$$

В концентрированных растворах значение (f) меньше единицы, что указывает на взаимодействие между ионами. В очень разбавленных растворах межионные взаимодействия малы и (f) примерно равен 1. В этом случае значения активности (a) и концентрации (C) совпадают.

Таким образом, для разбавленных растворов можно пользоваться уравнением Нернста в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[C_{\text{окисл. ф.}}]}{[C_{\text{восст. ф.}}]},$$

где $[C_{\text{окисл. ф.}}]$ и $[C_{\text{восст. ф.}}]$ – концентрации, окисленной и восстановленной форм, моль/л.

Учитывая, что для металлических электродов восстановленная форма представляет собой металл на электроде, формула Нернста для металлического электрода примет вид:

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

Для температуры 298 К, учитывая значения R и F , а также, то, что

$\ln x = 2,3 \lg x$, можно получить:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{Me^{n+}},$$

или для металлических электродов, находящихся в разбавленных растворах:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [C_{Me^{n+}}],$$

Потенциал водородного электрода, зависящий от концентрации ионов водорода для температуры 298К можно рассчитать по следующим формулам:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_{H^+} = - 0,059 \text{ pH}$$

Формула Нернста справедлива для расчетов электродных потенциалов, характеризующих только обратимые процессы, находящиеся в состоянии равновесия.

Электроды, на которых протекает обратимый электродный процесс, принято называть обратимыми электродами, а составленные из них гальванические элементы – обратимыми гальваническими элементами. В таком элементе все процессы могут протекать в обратном направлении, если извне приложена ЭДС, превышающая собственную ЭДС этого элемента. В обратимом элементе, находящемся в разомкнутом состоянии химического изменения вещества не происходит.

Виды обратимых электродов

Различают следующие виды обратимых электродов:

- ✓ металлические электроды I рода,
- ✓ металлические электроды II рода,
- ✓ окислительно - восстановительные электроды,
- ✓ газовые электроды.

Металлические электроды I рода представляют собой металл, погруженный в раствор соли этого металла. Примером могут служить рассмотренные нами ранее, медный и цинковый электроды. Потенциалы таких электродов зависят от активности ионов металла в растворе. Следует иметь в виду, что железо, алюминий и ряд других металлов в растворах собственных солей не являются обратимыми электродами. Для этих электродов рассчитанный по уравнению Нернста потенциал не будет соответствовать фактическому.

К **металлическим электродам II рода** принадлежат металлические электроды, покрытые труднорастворимым соединением данного металла, например, солью, оксидом или гидроксидом, и погруженные в раствор хорошо растворимого соединения, имеющего общий с труднорастворимым соединением анион. Примерами таких электродов могут служить

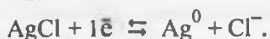
каломельный и хлорсеребряный электроды (табл. 11.1). Потенциалы металлических электродов II рода будут определяться активностью (концентрацией) общего с труднорастворимым соединением аниона в растворе.

В этих электродах имеют место следующие равновесные процессы:

каломельный электрод –



хлорсеребряный электрод –



Потенциалы таких электродов зависят от активности ионов металла в растворе. Последняя, в свою очередь, определяется величиной произведения растворимости малорастворимого соединения. Так, для хлорсеребряного электрода, представляющего собой серебро, покрытое слоем малорастворимого хлорида серебра и погруженное в раствор хлорида калия; величина электродного потенциала будет определяться активностью ионов хлора. Такая особенность металлических электродов II рода позволяет использовать их для определения активности (концентрации) потенциалоопределяющих анионов в растворах. Электроды, потенциалы которых зависят от активности какого-либо одного иона в растворе, называют *ион-селективными электродами*. Ион-селективные электроды находят все большее применение в целях химического анализа состава сред различных производств и природных объектов.

Окислительно – восстановительные электроды (редокс - электроды) образуются при погружении графита или устойчивого в данной среде металла (платина, золото, иридий и др.) в окислительно – восстановительную среду. Возникающий при этом окислительно - восстановительный потенциал (редокс - потенциал) обусловлен равновесием:



Инертный электрод выполняет функцию по передаче электронов.

Примером окислительно - восстановительного электрода может быть электрод из платины, погруженный в раствор, содержащий одновременно ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Величина и знак окислительно - восстановительного потенциала зависят от свойств данной системы и от отношения активностей окисленной и восстановленной форм:

$$\left(\frac{\alpha_{\text{окисл. ф.}}}{\alpha_{\text{восст. ф.}}} \right)$$

Потенциал окислительно - восстановительного электрода, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, при условии, что отношение активностей окисленной в восстановленной форм равно единице,

называется стандартным окислительно – восстановительным потенциалом.

Величины некоторых стандартных окислительно – восстановительных

Таблица 11.2.

Стандартные окислительно - восстановительные потенциалы

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
S/S^{-2} (Pt)	$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{-2}$	-0,48
Sn^{+4}/Sn^{+2} (Pt)	$Sn^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{+2}$	+0,15
Cu^{+2}/Cu^{+1} (Pt)	$Cu^{+2} + 1\bar{e} \rightarrow Cu^{+1}$	+0,153
$O_2/4OH^{-}$ (Pt)	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^{-}$	+0,401
$I_2/2I^{-}$ (Pt)	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^{-}$	+0,536
Fe^{+3}/Fe^{+2} (Pt)	$Fe^{+3} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{+2}$	+0,771
$Br_2/2Br^{-}$ (Pt)	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^{-}$	+1,065
$Cl_2/2Cl^{-}$ (Pt)	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^{-}$	+1,360
$H^{+}, MnO_4^{-}/Mn^{+2}$ (Pt)	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$	+1,518
$PbO_2, H^{+}, SO_4^{2-}/PbSO_4$ (Pt)	$PbO_2 + 4H^{+} + SO_4^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$F_2/2F^{-}$ (Pt)	$F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^{-}$	+2,87

потенциалов для ряда процессов приведены в табл.11.2. Как следует из данных таблицы, потенциал платинового электрода в растворе, содержащем ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} , с активностями 1 моль/л, измеренный относительно стандартного водородного электрода, будет равен

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^0 = + 0,771 \text{ В.}$$

Величина потенциала окислительно-восстановительных электродов, находящихся в данной среде, служит мерой окислительной или восстановительной способности среды.

Изменение потенциала окислительно-восстановительного электрода в сторону положительных значений характеризует возрастание окислительной способности системы. Низкое значение величины окислительно-восстановительного потенциала позволяет прогнозировать высокую восстановительную активность данной среды. Как следует из данных таблицы 3, наиболее сильными, из числа представленных в таблице окислителей, являются: фтор – F_2 , оксид свинца (IV) – PbO_2 и перманганат

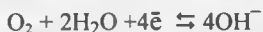
ион MnO_4^- в кислой среде. Судя по низкой величине окислительно-восстановительного потенциала, наиболее сильным восстановителем, среди указанных в таблице, является сульфид ион $-S^{2-}$.

Величина и знак потенциала окислительно-восстановительных электродов определяются видом окислительно-восстановительного процесса, протекающего на электроде, температурой, зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм. В более сложных окислительно-восстановительных процессах, протекающих с участием ионов OH^- или H^+ величина потенциала может сильно зависеть от величины водородного показателя (рН) среды.

Для расчета величины окислительно-восстановительного потенциала при условиях, отличающихся от стандартных, пользуются уравнением Нернста, которое для данного вида электродов будет иметь вид:

$$E_{\text{окисл.ф./восст.ф.}} = E_{\text{окисл.ф./восст.ф.}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\alpha_{\text{окисл.ф.}}}{\alpha_{\text{восст.ф.}}}$$

Газовые электроды представляют собой металлический проводник, контактирующий одновременно и с газом и с раствором, содержащим ионы данного газа. Металл, например платина, обеспечивает протекание электрического тока и адсорбирует продуваемый через электрод газ. Примерами таких электродов являются: водородный, хлорный и кислородный электроды. Потенциал газового электрода зависит от активности в растворе ионов, принимающих участие в электродном процессе, и давления газа. Так, для кислородного электрода потенциалоопределяющая электродная реакция будет иметь вид:



В настоящее время газовые электроды (водородный и кислородный) используются для создания высокоэффективных *топливных элементов*, предназначенных для выработки электрической энергии за счет окисления газообразного углеводородного топлива.

Если гальванический элемент составлен из двух различных электродов, то его называют химическим гальваническим элементом.

Гальванический элемент может быть составлен из одинаковых электродов, но погруженных в растворы различной концентрации, либо находящиеся в различных температурных условиях. В первом случае имеют дело с концентрационными гальваническими элементами, а во втором — с термогальваническими элементами.

Примером обратимого химического гальванического элемента может служить медно-цинковый гальванический элемент (элемент Даниэля — Якоби):

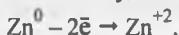


При работе такого элемента будет иметь место реакция:



Более активный цинковый электрод будет являться анодом, а менее активный медный электрод – катодом.

На аноде гальванического элемента будет протекать *процесс окисления*:



На катоде гальванического элемента протекает *процесс восстановления*:



При приложении извне ЭДС, противоположно направленной ЭДС самого элемента, в нем будет идти обратная реакция:



то есть, в отличие от токообразующей реакции, медь начнет растворяться, а цинк – выделяться из раствора.

11.2. Коррозия металлов

Коррозией металлов (лат. corrosio – разъедание) называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды.

Коррозия обусловлена протеканием химических или электрохимических реакций и является следствием термодинамической неустойчивости металлов в свободном состоянии. Обычно металлы получают из соответствующих руд, затрачивая энергию при осуществлении процесса восстановления (доменный процесс, электролиз и т.д.):



В окружающей среде металлы самопроизвольно переходят в более устойчивое окисленное состояние, образуя оксиды, сульфиды, гидроксиды и другие соединения. Процесс окисления связан с уменьшением изобарно – изотермического потенциала:



Только некоторые металлы, встречающиеся в природе в свободном состоянии, например, Au, Pt, Ag, практически не подвергаются коррозии в обычных условиях эксплуатации.

Классификация коррозионных процессов

Коррозионные процессы, имеющие место в реальных условиях эксплуатации, можно классифицировать:

1. *По механизму процесса* на:
 - химическую коррозию;
 - электрохимическую коррозию.
2. *По виду коррозионной среды* на:
 - газовую коррозию;

- атмосферную коррозию;
- почвенную (подземную) коррозию;
- жидкостную коррозию.

Жидкостная коррозия в свою очередь может быть пресноводной, морской, коррозией в химических агрессивных средах (растворы кислот, солей, щелочей и т.д.).

3. По характеру разрушения металлов на:

- общую (коррозии подвергается вся поверхность металла);
- местную (коррозии подвергаются отдельные участки поверхности).

В свою очередь, общая коррозия подразделяется на равномерную и неравномерную (рис.11.3.).

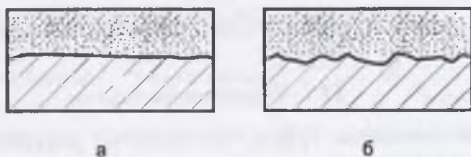


Рис. 11.3. Общая коррозия металлов
а) равномерная; б) неравномерная

Местная коррозия может развиваться *пятнами*, диаметр которых (d) больше глубины (H), *язвами* ($d > H$), *точками* (питтинговая коррозия, при которой $d < H$). Кроме того, местная коррозия может протекать по границам зерен кристаллов – *межкристаллитная коррозия*, затрагивать лишь отдельные компоненты сплавов – *структурно-избирательная коррозия* и др. (рис.11.4.).

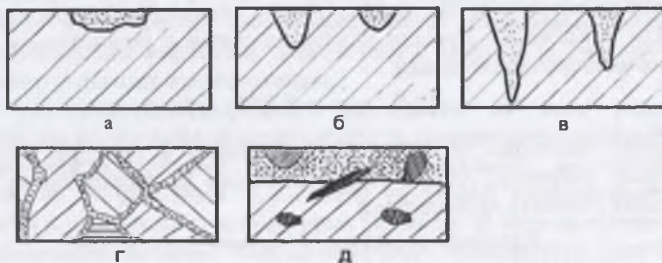


Рис. 11.4. Местная коррозия

а) коррозия пятнами; б) язвенная коррозия; в) питтинговая коррозия (точками); г) межкристаллитная коррозия; д) избирательная коррозия.

В особую группу следует выделить случаи коррозии металлов, вызываемые совместным действием окружающей среды и механических напряжений.

К таким видам коррозионно-механических повреждений относятся:

- ✓ водородная хрупкость;
- ✓ коррозионное растрескивание (стресс - коррозия);
- ✓ коррозионная усталость;
- ✓ коррозионный износ (фреттинг);
- ✓ коррозионная кавитация.

Приводя классификацию коррозионных процессов, нельзя не отметить еще один вид коррозии - микробиологическую коррозию. Это особый вид коррозии, связанный с жизнедеятельностью микроорганизмов во влажной среде при умеренных температурах и в присутствии кислорода (аэробные условия) или в его отсутствие (анаэробные условия). Наибольшую опасность для нефтяной и газовой промышленности представляет биокоррозия, вызываемая деятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ). При благоприятных условиях СВБ могут продуцировать значительные количества сероводорода из сульфатов, резко интенсифицируя коррозионное разрушение металла. Восстановление сульфатов до сероводорода под действием бактерий можно представить следующей схемой:

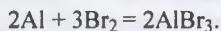


Химическая коррозия металлов

Характерной особенностью коррозионного процесса, протекающего по **химическому механизму (химическая коррозия)**, является непосредственный переход электронов с атомов металла (восстановителя) на атомы или молекулы окислителя, входящие в состав среды.

Такой механизм коррозии характерен для разрушения металлов в непроводящей электрический ток среде, например, в безводных органических растворителях, жидком броме, расплавленной сере и т.д.

Примером химической коррозии в жидких неэлектролитах может быть разрушение алюминия жидким бромом:



По химическому механизму протекает и газовая коррозия металлов при контакте с сухими газами, например, окисление металла кислородом при высокой температуре. Этому виду коррозии подвержены двигатели внутреннего сгорания, оборудование печей, сопла реактивных двигателей, лопатки газовых турбин.

Продуктами газовой коррозии обычно являются оксиды металлов, однако, в зависимости от среды, могут образовываться и другие продукты, например, сульфиды. Так, при высокотемпературном окислении железоуглеродистых сталей образуются разнообразные оксиды (Fe_3O_4 – магнетит, Fe_2O_3 – гематит, FeO – вюстит), входящие в состав окалины и происходит обезуглероживание металла. Последний процесс

связан с уменьшением концентрации карбида железа (Fe_3C) и уменьшением вследствие этого твердости и износостойкости самого металла.

Если образующаяся при газовой коррозии пленка продуктов коррозии характеризуется хорошим сцеплением с поверхностью металла, сплошностью, близким к металлу коэффициентом теплового расширения, то она может обладать защитными свойствами и приводить к замедлению коррозионного процесса.

Электрохимическая коррозия

Коррозионное разрушение металлов, протекающее по электрохимическому механизму, является наиболее распространенным видом разрушения металлов.

Электрохимическая коррозия – процесс разрушения металла в среде электролита, включающий анодное растворение металла и катодное восстановление какого-либо окислителя.

Электрохимические процессы отличаются от химических тем, что окислительная и восстановительная стадии превращения осуществляются не в едином акте, а протекают раздельно с участием металлической поверхности, принимающей или отдающей электроны реагирующим частицам. Окислительный и восстановительный компоненты непосредственно не встречаются, но каждый из них должен встретиться с металлом (электродом).

Окислительная и восстановительная стадии электрохимической коррозии представляют собой два взаимосвязанных процесса. Их скорость зависит как от обычных кинетических параметров (концентрации и температуры), так и от величины заряда металлической поверхности, т.е. от потенциала. Скорость анодной (окислительной) реакции с ростом потенциала увеличивается, а скорость катодной (восстановительной) реакции – уменьшается.

Таким образом, коррозия металлов, протекающая по электрохимическому механизму, имеет следующие особенности:

- ✓ пространственное разделение процессов. Окисление происходит на аноде, а восстановление на катоде;
- ✓ возникновение электрического тока, связанное с переходом электронов от анодных участков к катодным;
- ✓ образование продуктов реакции в результате вторичных процессов;
- ✓ зависимость скорости процесса от потенциала.

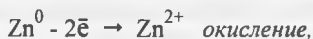
Исторически электрохимическую коррозию называют гальванической коррозией, т.е. и при работе соответствующих гальванических элементов и при коррозионном разрушении металла имеют место идентичные процессы.

На рис. 11.5. показаны три отличающихся друг от друга железо-цинковых

гальванических элемента. Приведенный на рис. 11.5.а *химический макрогальванический элемент* состоит из железной и цинковой пластин, погруженных в раствор соляной кислоты и соединенных друг с другом с помощью внешней цепи.

На рис. 11.5.б показан *короткозамкнутый макрогальванический* элемент, состоящий из контактирующих друг с другом железной и цинковой пластин, находящихся в растворе электролита. Изображенная на рис.11.5.в. цинковая пластинка с микровключениями железа, находящаяся в растворе соляной кислоты, представляет из себя *микрогальванический элемент*. В каждом из приведенных гальванических элементов цинк является анодом, а катодом служит железо. В каждом из приведенных гальванических элементов протекают пространственно-разделенные окислительно-восстановительные процессы:

на аноде (цинк):



на катоде (железо) в кислой среде происходит восстановление ионов водорода:

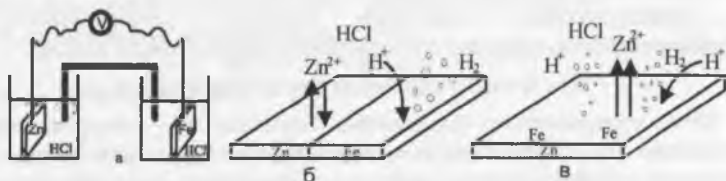


Рис. 11.5. Виды железо - цинковых гальванических элементов
а) макрогальванический элемент, б) короткозамкнутый макрогальванический элемент, в) микрогальванический элемент.

Электроны, перетекающие с анода на катод, обуславливают возникновение электрического тока.

Причины электрохимической гетерогенности поверхности металлов

В силу неоднородности реальных металлических материалов или состава контактирующих с ними электролитов, на металлах возникают участки, характеризующиеся различной величиной электродного потенциала. Участки, характеризующиеся более отрицательным значением потенциала, будут являться анодами, а более положительным - катодами возникающего при этом гальванического элемента.

Основными причинами, вызывающими электрохимическую гетерогенность (неоднородность) поверхности металла могут быть:

1. Сочетание в конструкции разных металлов с различными величинами электродных потенциалов. Металл с меньшей величиной потенциала

выполняет функции анода, возникающего при этом *макрогальванического элемента*.

2. Наличие в металле неметаллических примесей и включений, выполняющих функцию катодов возникающего при этом *микрогальванического элемента*.

3. Различие химического состава электролита у отдельных участков поверхности металлической конструкции. При этом возникает и функционирует *концентрационный гальванический элемент*.

4. Различный доступ окислителя к поверхности металла. Участки, к которым доступ окислителя, например, кислорода затруднен являются анодами возникающего при этом гальванического элемента. Такой элемент носит название *элемента дифференциальной аэрации*.

5. Резкие перепады температуры в пределах металлической конструкции. Более нагретые участки обычно являются анодами возникающего в этом случае *термогальванического элемента*.

6. Наличие на поверхности металла участков с нарушенной окисной пленкой, обнаженный участок при этом является анодом.

7. Наличие на поверхности металлов местных деформированных участков, окалины, биоотложений, слоев сульфидов и др.

8. Неравномерное наложение внешнего электрического поля (*электрокоррозия, коррозия под действием блуждающих токов*).

Электродные процессы при коррозии металлов

При коррозионном разрушении металла по электрохимическому механизму в коррозионном гальваническом элементе имеет место протекание двух пространственно разделенных, но взаимосвязанных процессов, схема которых представлена на рис. 11.6.

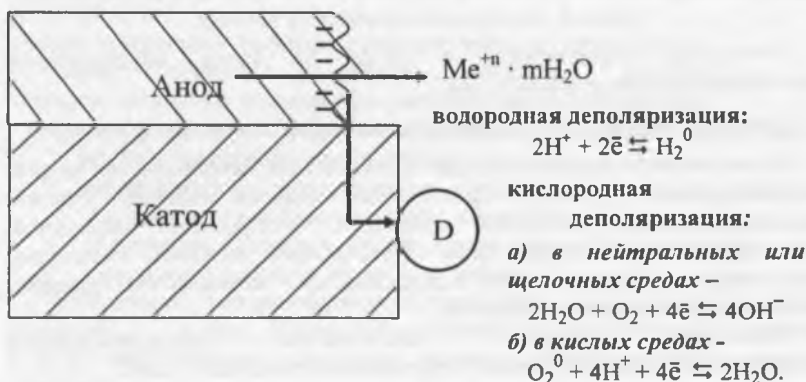
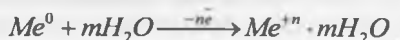


Рис. 11.6. Схема электродных процессов

Анодный процесс окисления металла, который собственно и вызывает его разрушение, обусловлен переходом металла в раствор при его ионизации:
анодный процесс при коррозии металлов -



Избыток электронов с анода перетекает на катод, где связывается соответствующими окислителями, в качестве которых чаще всего выступают ионы водорода или растворенный в электролите кислород.

Если электроны, образующиеся на аноде, связываются на катоде ионами водорода, то говорят о протекании коррозионного процесса с *водородной деполяризацией*. Такие процессы обычно имеют место при коррозии в кислых средах:

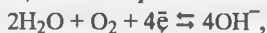
катодный процесс (водородная деполяризация) -



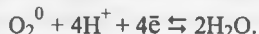
Если электроны, образующиеся на аноде, связываются на катоде растворенными в электролите молекулами кислорода, то говорят о протекании коррозионного процесса с *кислородной деполяризацией*.

Катодный процесс (кислородная деполяризация) в зависимости от реакции среды может быть представлен следующими схемами:

а) в нейтральных или щелочных средах -



б) в кислых средах -



Для эффективной работы коррозионного гальванического элемента, как минимум, необходимо удаление ионов металла из анодного приэлектродного пространства и связывание на катоде образующихся при анодном растворении металла электронов, протекающих при электрохимической коррозии металлов.

Любой фактор, вызывающий затруднение протекания катодного или анодного процесса, приводит к поляризации электродов гальванического элемента. При этом потенциал анода становится менее отрицательным, потенциал катода менее положительным, т.е. потенциалы анодных и катодных участков выравниваются, а Э.Д.С. гальванического элемента уменьшается.

Роль поляризации и деполяризации при коррозии металлов

Поляризация *вызывается отставанием электродных процессов от процесса передвижения электронов в металле от анода к катоду*. Если анодный процесс перехода ионов металла в раствор отстает от процесса перемещения электронов от анода к катоду, то это приводит к уменьшению отрицательного заряда на поверхности металла (анодная поляризация). Анодная поляризация при коррозии металла может быть вызвана:

- перенапряжением ионизации металла,

- замедлением диффузии ионов металла от электрода в толщу раствора (концентрационная поляризация),
- пассивностью анода, т.е. особым состоянием металла, имеющим место при достижении определенного значения потенциала, называемого потенциалом пассивации, и связанного с образованием на поверхности анода защитных пленок.

Пассивность в определенных условиях наблюдается у титана, алюминия,

хрома, молибдена, магния, никеля, кобальта, железа и некоторых других металлов. Пассивность металлов зависит как от внутренних факторов (состав, структура, состояние поверхности), так и от внешних факторов (состав и концентрация электролита, температура, движение раствора, наложение внешнего тока и т.д.).

Вещества, способствующие переходу металла в пассивное состояние, называются *пассиваторами*. К пассиваторам относятся такие окислители, как HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , K_2CrO_7 , O_2 и др.

Пассивное состояние может сохраняться и после изменения внешних условий, вызвавших пассивацию.

Депассивирующими факторами при коррозии металлов, нарушающими пассивное состояние металла, являются: действие некоторых восстановителей, например, H_2 , Na_2SO_3 и др., некоторых ионов, например, Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, а также повышение температуры и механическое удаление защитных слоев на пассивной поверхности металла.

Катодная поляризация при коррозии металлов может быть вызвана:

- Перенапряжением катодной реакции (присоединение электронов окислителем на катод происходит медленнее, чем образование электронов на аноде; электроны накапливаются у катода, сдвигая его потенциал в отрицательную сторону).
- Замедленностью диффузии окислителя из объема электролита к катоду.

Поляризация тормозит коррозионные процессы, и если бы этот процесс не имел бы места в реальных условиях, многие металлы потеряли бы свое техническое значение, так как разрушались бы очень быстро.

Любые процессы, уменьшающие явление поляризации, называются *процессами деполяризации*, а вещества ее вызывающие — *деполяризаторами*. Деполяризация ускоряет коррозионные процессы.

В зависимости от среды различают процессы коррозии, протекающие:

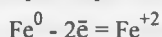
- а) с водородной деполяризацией,
- б) с кислородной деполяризацией.

Наиболее распространена *коррозия с кислородной деполяризацией*, которая имеет место в нейтральных, щелочных и слабокислых средах.

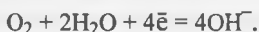
Примером коррозии с кислородной деполяризацией может служить коррозия углеродистой стали в атмосферных условиях. В этом случае на поверхности металла находится пленка влаги, образованная за счет атмосферных осадков или конденсации паров из воздуха. Установлено, что

для протекания коррозии по электрохимическому механизму достаточно слоя электролита толщиной всего 40-50 молекул. В воде растворяются O_2 , CO_2 , SO_2 , соли и др., что повышает электропроводность электролита. Сталь содержит в своем составе зерна карбида железа (Fe_3C), выполняющие функцию микрокатодов микрогальванического элемента (рис.11.7).

На анодных участках (железо) происходит процесс окисления, при этом железо переходит в виде ионов в раствор:



На катодных участках (Fe_3C) – восстановление деполяризатора – растворенного кислорода:



Так протекает реакция ионизации кислорода в нейтральных или щелочных средах. В кислых средах кислородная деполяризация протекает по уравнению:



При коррозии имеют место вторичные процессы, при которых ионы железа с ионами гидроксила образуют гидроксид железа (II), который далее

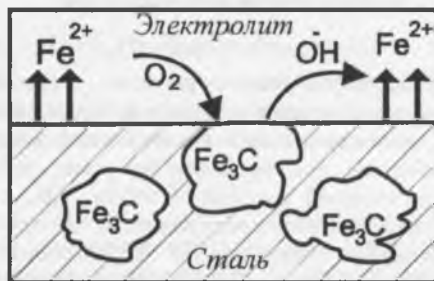
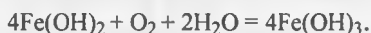
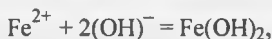


Рис. 11.7. Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией в нейтральной среде

окисляется кислородом до гидроксида железа (III):



Частично теряя воду, этот гидроксид образует ржавчину переменного состава:



Катодный процесс коррозии с кислородной деполяризацией состоит из нескольких стадий:

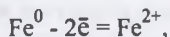
- растворение кислорода воздуха в электролите,

- диффузия кислорода к катодным участкам корродирующей поверхности металла,
- восстановление кислорода с образованием ионов OH^- ,
- диффузия ионов OH^- от катодных участков металлической поверхности в раствор.

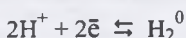
Обычно наиболее замедленной стадией является диффузия кислорода к поверхности металла, поэтому аэрация сильно сказывается на скорости коррозии. Однако, при больших скоростях подвода кислорода к корродирующей поверхности наиболее медленной стадией становится ионизация кислорода и в этом случае большое значение имеет перенапряжение ионизации кислорода.

Скорость коррозионного процесса определяется скоростью наиболее заторможенной стадии, поэтому эта стадия называется *лимитирующей стадией* или *контролирующим фактором*.

Коррозия с водородной деполяризацией протекает в кислых средах и роль деполяризатора в этом случае выполняют ионы водорода H^+ . Например, при коррозии железа в кислых средах на анодных участках происходит окисление железа:



а на катодных - восстановление ионов водорода:



Контролирующим фактором процесса коррозии с водородной деполяризацией обычно является восстановление ионов водорода H^+ . В этом случае большое значение имеет перенапряжение выделения водорода на катоде; чем оно больше, тем медленнее протекает процесс деполяризации, а, значит, и коррозионный процесс в целом. Так, учитывая небольшие величины перенапряжения выделения водорода на меди (0,23 В) и на железе (-0,08В), по сравнению с цинком (0,7 В), становится понятным резкое возрастание скорости растворения в разбавленных кислотах технического цинка с примесями данных металлов, по сравнению со скоростью растворения чистого цинка.

Таким образом, перенапряжение выделения водорода является фактором, тормозящим разрушение металла.

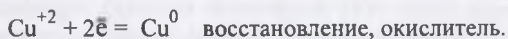
Влияние внутренних и внешних факторов на скорость коррозии

Скорость электрохимической коррозии зависит от целого ряда внутренних и внешних факторов, определяющих поляризацию электродов. К внутренним факторам относятся: химический состав, структура металла, состояние поверхности и др. Так, неоднородность поверхности металла является одной из причин местной коррозии.

Внешние факторы определяются природой и свойствами коррозионной среды и ее параметрами (температура, давление, скорость движения среды и

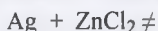
При взаимодействии металлов с растворами солей следует иметь в виду, что *каждый более активный металл (не взаимодействующий с водой) способен вытеснить (восстанавливать) стоящий за ним металл из раствора его соли.*

Так, атомы железа могут восстановить катионы меди из раствора сульфата меди (CuSO_4):

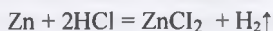


В этой реакции железо (Fe) расположено в ряду активности до меди (Cu) и является более активным восстановителем.

Реакция, например, серебра с раствором хлорида цинка будет невозможна, так как серебро расположено в ряду стандартных электродных потенциалов правее цинка и является менее активным восстановителем.



Все металлы, которые стоят в ряду активности до водорода, могут вытеснять водород из растворов обычных кислот, то есть восстанавливать его:



Металлы, которые стоят в ряду активности после водорода, не будут восстанавливать водород из растворов обычных кислот.



Чтобы определить, может ли быть *окислителем* или *восстановителем* сложное вещество, необходимо найти степень окисления элементов, его составляющих. Элементы, находящиеся в *высшей степени окисления*, могут ее только понижать, принимая электроны. Следовательно, *вещества, молекулы которых содержат атомы элементов в высшей степени окисления, будут только окислителями.*

Например, HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 в окислительно-восстановительных реакциях будут выполнять функцию только окислителя. Степени окисления азота (N^{+5}), марганца (Mn^{+7}) и серы (S^{+6}) в этих соединениях имеют максимальные значения (совпадают с номером группы данного элемента).

Если элементы в соединениях имеют низшую степень окисления, то они могут ее только повышать, отдавая электроны. При этом такие *вещества, содержащие элементы в низшей степени окисления, будут выполнять функцию только восстановителя.*

Например, аммиак, сероводород и хлороводород (NH_3 , H_2S , HCl) будут только восстановителями, так как степени окисления азота (N^{-3}), серы (S^{-2}) и хлора (Cl^{-1}) являются для этих элементов низшими.

Вещества, в состав которых входят элементы, имеющие промежуточные степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями, в зависимости от конкретной реакции. Таким образом, они могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность.

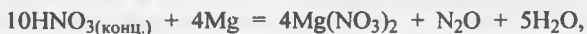
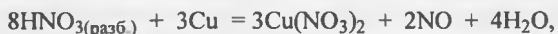
К таким веществам относятся, например, пероксид водорода (H_2O_2), водный раствор оксида серы (IV) (сернистая кислота), сульфиты и др. Подобные вещества, в зависимости от условий среды и наличия более сильных окислителей (восстановителей) могут проявлять в одних случаях окислительные свойства, а в других - восстановительные.

Как известно, многие элементы имеют переменную степень окисления, входя в состав различных соединений. Например, сера в соединениях H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 и сера S в свободном состоянии имеет соответственно степени окисления -2 , $+4$, $+6$ и 0 . Сера относится к элементам p -электронного семейства, ее валентные электроны расположены на s - и p -подуровнях внешнего энергетического уровня - ($\dots 3s^2 3p^4$). У атома серы со степенью окисления -2 валентные подуровни полностью укомплектованы ($\dots 3s^2 3p^6$). Поэтому, атом серы с минимальной степенью окисления (-2) может только отдавать электроны (окисляться) и быть только восстановителем. Атом серы со степенью окисления $+6$ потерял все свои валентные электроны и в данном состоянии может только принимать электроны (восстанавливаться). Поэтому атом серы с максимальной степенью окисления ($+6$) может быть только окислителем.

Атомы серы с промежуточными степенями окисления (0 , $+4$) могут и терять и присоединять электроны, то есть быть как восстановителями, так и окислителями.

Аналогичные рассуждения правомочны при рассмотрении окислительно-восстановительных свойств атомов других элементов.

На характер протекания окислительно-восстановительной реакции влияет концентрация веществ, среда раствора и сила окислителя и восстановителя. Так, концентрированная и разбавленная азотная кислота по-разному реагирует с активными и малоактивными металлами. Глубина восстановления азота (N^{+5}) азотной кислоты (окислителя) будет определяться активностью металла (восстановителя) и концентрацией (разбавлением) кислоты.



Существенное влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов оказывает реакция среды.

Если в качестве окислителя используют перманганат калия (KMnO_4), то в зависимости от реакции среды раствора, Mn^{+7} будет восстанавливаться по-разному:

в кислой среде (до Mn^{+2}) продуктом восстановления будет соль, например, MnSO_4 ,

в нейтральной среде (до Mn^{+4}) продуктом восстановления будет MnO_2 или $\text{MnO}(\text{OH})_2$,

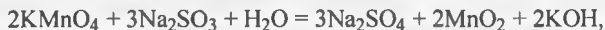
в щелочной среде (до Mn^{+6}) продуктом восстановления будет манганат, например, K_2MnO_4 .

Например, при восстановлении раствора перманганата калия сульфитом натрия, в зависимости от реакции среды, будут получаться соответствующие продукты:

кислая среда –



нейтральная среда –

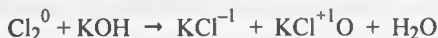


щелочная среда –

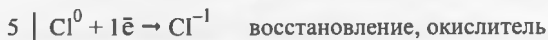


Температура системы также влияет на ход окислительно-восстановительной реакции. Так, продукты взаимодействия хлора с раствором щелочи будут различны в зависимости от температурных условий.

При взаимодействии хлора с холодным раствором щелочи реакция идет с образованием хлорида и гипохлорита:



Если взять горячий концентрированный раствор KOH , то в результате взаимодействия с хлором получим хлорид калия и хлорат калия:



10.2. Вопросы для самоконтроля по теме

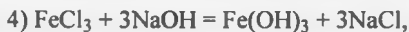
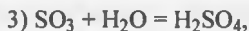
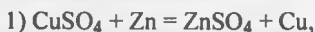
«Окислительно-восстановительные реакции»

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления атома? Как она определяется?
3. Чему равна степень окисления атомов в простых веществах?
4. Чему равна сумма степеней окисления всех атомов в молекуле?
5. Какой процесс называется процессом окисления?
6. Какие вещества называются окислителями?
7. Как меняется степень окисления окислителя в окислительно-восстановительных реакциях?
8. Приведите примеры веществ, являющихся в окислительно-восстановительных реакциях только окислителями.
9. Какой процесс называется процессом восстановления?
10. Дайте определение понятию «восстановитель».
11. Как меняется степень окисления восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях?
12. Какие вещества могут быть только восстановителями?
13. Какой элемент является окислителем в реакции взаимодействия разбавленной серной кислоты с металлами?
14. Какой элемент является окислителем при взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами?
15. Какую функцию выполняет азотная кислота в окислительно-восстановительных реакциях?
16. Какие соединения могут образоваться в результате восстановления азотной кислоты в реакциях с металлами?
17. Какой элемент является окислителем в концентрированной, разбавленной и очень разбавленной азотной кислоте?
18. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях может выполнять пероксид водорода?
19. Как классифицируются все окислительно-восстановительные реакции?

10.3. Тесты для самоконтроля знаний теории по теме «Окислительно-восстановительные реакции»

Вариант № 1

1. Под каким номером приведено уравнение окислительно-восстановительной реакции:



2. Руководствуясь строением атомов, определите, под каким номером указана формула иона, который может быть только окислителем:

1) MnO_2^0 , 2) NO^{3-} , 3) Br^- , 4) S^{2-} , 5) NO^{2-} ?

3. Под каким номером приведена формула вещества, являющегося наиболее сильным восстановителем, из числа приведенных ниже:

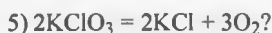
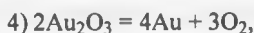
1) NO^{3-} , 2) Cu , 3) Fe , 4) Ca , 5) S ?

4. Под каким номером указано количество вещества KMnO_4 , в молях, которое взаимодействует с 10 моль Na_2SO_3 в реакции, представленной следующей схемой:



1) 4, 2) 2, 3) 5, 4) 3, 5) 1?

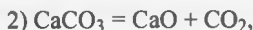
5. Под каким номером приведена реакция диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления):



Ответы на задания тестов см. на стр.262.

Вариант № 2

1. Под каким номером приведено уравнение окислительно-восстановительной реакции?



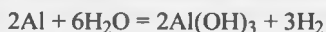
2. Под каким номером приведена формула вещества, которое может быть только восстановителем:

1) SO_2 , 2) NaClO , 3) KI , 4) NaNO_2 , 5) Na_2SO_3 ?

3. Под каким номером приведена формула вещества, являющегося наиболее сильным окислителем, из числа приведенных:

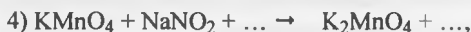
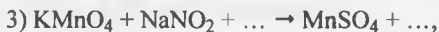
1) I_2 , 2) S , 3) F_2 , 4) O_2 , 5) Br_2 ?

4. Под каким номером приведен объем водорода в литрах при нормальных условиях, который можно получить из 9 г Al в результате следующей окислительно-восстановительной реакции:



1) 67,2, 2) 44,8, 3) 33,6, 4) 22,4, 5) 11,2?

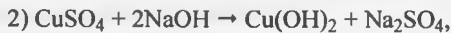
5. Под каким номером приведена схема окислительно-восстановительной реакции, которая протекает при $\text{pH} > 7$:



Ответы на задания тестов см. на стр. 262.

Вариант № 3

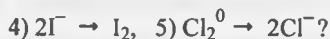
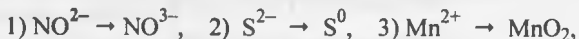
1. Под каким номером приведено уравнение окислительно-восстановительной реакции:



2. Руководствуясь строением атома, определите, под каким номером приведена формула иона, который может быть восстановителем:



3. Под каким номером приведен процесс восстановления:



4. Под каким номером приведена масса прореагировавшего железа, если в результате реакции, представленной следующей схемой



образовалось 11,2 л NO (н.у.):

1) 2,8, 2) 7, 3) 14, 4) 56, 5) 28?

5. Под каким номером приведена схема реакции самоокисления-самовосстановления (дисмутации):



Ответы на задания тестов см. на стр. 262.

10.4. Вопросы и упражнения

1. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы окислительно-восстановительных реакций:



2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены окислительно-восстановительные процессы:

1) электролиз раствора хлорида натрия,

2) обжиг пирита,

4) гидролиз раствора карбоната натрия,

8) гашение извести.

3. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия групп веществ, характеризующихся возрастанием окислительных свойств:

1) хлор, бром, фтор,

2) углерод, азот, кислород,

4) водород, сера, кислород,

8) бром, фтор, хлор.

4. Какое из веществ – *хлор, сера, алюминий, кислород* – является более сильным восстановителем? В ответе укажите значение молярной массы выбранного соединения.

5. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены только окислители:

1) K_2MnO_4 , 2) KMnO_4 , 4) MnO_3 , 8) MnO_2 , 16) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 32) K_2SO_3 .

6. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью:

1) KI , 2) H_2O_2 , 4) Al , 8) SO_2 , 16) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 32) H_2 .

7. Какое из соединений – оксид железа (III), оксид хрома (III), оксид серы (IV), оксид азота (II), оксид азота (V) – может быть только окислителем? В ответе укажите значение молярной массы выбранного соединения.

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, которые имеют степень окисления кислорода – 2:

- 1) H_2O , Na_2O , Cl_2O , 2) HPO_3 , Fe_2O_3 , SO_3 ,
4) OF_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , 8) BaO_2 , Fe_3O_4 , SiO_2 .

9. Какое из указанных соединений может быть только окислителем: нитрит натрия, сернистая кислота, сероводород, азотная кислота? В ответе укажите значение молярной массы выбранного соединения.

10. Какое из приведенных соединений азота – NH_3 ; HNO_3 ; HNO_2 ; NO_2 – может быть только окислителем? В ответе запишите значение относительной молекулярной массы выбранного соединения.

11. Под каким номером, среди перечисленных ниже названий веществ, указан наиболее сильный окислитель:

- 1) концентрированная азотная кислота,
2) кислород,
3) электрический ток на аноде при электролизе,
4) фтор?

12. Какое из приведенных соединений азота – HNO_3 ; NH_3 ; HNO_2 ; NO – может быть только восстановителем? В ответе запишите значение молярной массы выбранного соединения.

13. Какое из соединений – Na_2S ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; NaNO_2 ; KClO_4 – может быть и окислителем и восстановителем, в зависимости от условий протекания реакции? В ответе запишите значение молярной массы выбранного соединения.

14. Укажите номер или сумму условных номеров, где указаны ионы, которые могут быть восстановителями:

- 1) $(\text{MnO}_4)^{2-}$, 2) $(\text{CrO}_4)^{2-}$, 4) Fe^{2+} , 8) Sn^{4+} , 16) $(\text{ClO}_4)^-$.

15. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены только окислители:

- 1) K_2MnO_4 , 2) HNO_3 , 4) MnO_3 , 8) MnO_2 , 16) K_2CrO_4 , 32) H_2O_2 .

16. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены только названия веществ, между которыми не возможно протекание окислительно-восстановительных реакций:

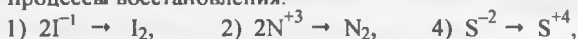
- 1) углерод и серная кислота, 2) серная кислота и сульфат натрия,
4) сероводород и иодоводород, 8) оксид серы (IV) и сероводород.

17. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены процессы окисления:

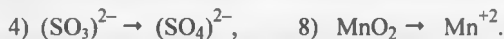
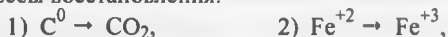
- 1) $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}$, 2) $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+7}$, 4) $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+4}$,



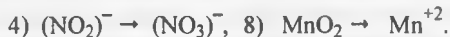
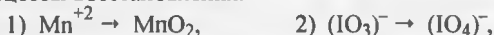
18. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены процессы восстановления:



19. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены процессы восстановления:



20. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены процессы восстановления:



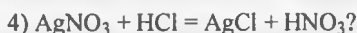
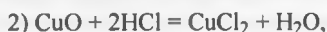
21. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены ионы, являющиеся восстановителями.



22. Под каким номером приведена формула вещества, при взаимодействии с которым водород выполняет роль окислителя:



23. Под каким номером приведено уравнение реакции, в которой проявляются восстановительные свойства хлорид-иона:



24. При взаимодействии с каким из указанных веществ – O_2 , NaOH , H_2S – оксид серы (IV) проявляет свойства окислителя? Напишите уравнение соответствующей реакции и в ответе укажите сумму коэффициентов у исходных веществ.

25. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены схемы реакций диспропорционирования:



26. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества перманганата калия участвует в реакции с десятью моль оксида серы (IV). Реакция протекает по схеме:



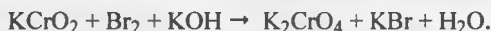
27. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества сульфида калия взаимодействует с шестью моль перманганата калия в реакции:



28. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества перманганата калия взаимодействует с десятью молями сульфата железа (II) в реакции:



29. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества хромита калия (KCrO_2) взаимодействует с шестью моль брома в реакции:



30. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества оксида марганца (IV) взаимодействует с шестью моль оксида свинца (IV) в реакции:



31. Составьте уравнение реакции:



В ответе укажите сумму стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

32. Составьте уравнение реакции:



В ответе укажите сумму стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

33. Составьте уравнение реакции:



В ответе укажите сумму стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

34. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества нитрита натрия (NaNO_2) взаимодействует с четырьмя моль перманганата калия в реакции:



35. Составьте схему электронного баланса и укажите, какое количество вещества сероводорода взаимодействуют с шестью моль перманганата калия в реакции:



36. Какое количество вещества железа в молях окислится кислородом объемом 33,6 л (н.у.) в реакции, протекающей по нижеприведенной схеме:



37. Какой из приведенных металлов – Zn, Rb, Ag, Fe, Mg – не растворяется в разбавленной серной кислоте? В ответе укажите значение относительной атомной массы этого металла.

38. Какой из приведенных металлов – Zn, Rb, Ag, Fe, Mg – не растворяется в концентрированной серной кислоте? В ответе укажите порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

39. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены металлы, пассивирующиеся в концентрированных растворах кислот-окислителей.

1) Zn, 2) Cu, 4) Au, 8) Fe, 16) Mg, 32) Cr.

40. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены химические знаки металлов, не вытесняющих водород из разбавленного раствора серной кислоты, но вытесняющих ртуть из растворов солей Hg^{2+} :

1) Fe, 2) Zn, 4) Au, 8) Ag, 16) Cu.

41. Под каким номером указаны химические знаки металлов, каждый из которых не реагирует с азотной кислотой:

1) Zn, Ag; 2) Pt, Au; 3) Cu, Zn; 4) Ag, Hg?

42. Под каким номером указан способ получения хлора в промышленности:

- 1) электролизом раствора хлорида натрия;
- 2) действием оксида марганца (IV) на соляную кислоту;
- 3) термическим разложением природных соединений хлора;
- 4) действием фтора на хлориды?

43. Под каким номером расположена химическая формула газа, преимущественно выделяющегося при действии концентрированного раствора азотной кислоты на медь:

1) N_2 , 2) NO_2 , 3) NO , 4) H_2 ?

44. Под каким номером указаны формулы продуктов реакции горения сероводорода на воздухе при недостатке кислорода:

- 1) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{S} + \text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 4) $\text{SO}_2 + \text{H}_2$?

Укажите номер правильного ответа.

45. Составьте уравнение реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с медью. В ответе укажите сумму коэффициентов в уравнении реакции.

10.5. Ответы на задания тестов для самоконтроля знания теории

Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3

Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
1	1	1	1	1	1
2	2	2	3	2	4
3	4	3	3	3	5
4	1	4	5	4	5
5	2	5	4	5	3

Глава 11

Основы электрохимии и коррозии металлов

11.1. Электродные потенциалы металлов и ЭДС гальванических элементов

Для металлов характерен особый вид химической связи между атомами в кристалле, называемый **металлической связью**.

Металлическая связь – это химическая связь, при которой валентные электроны принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла, причем эти электроны способны относительно свободно перемещаться в кристалле металла.

Электроны, способные к перемещению в кристалле металла называют «**электронным газом**».

Между атомами и ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки металла, существует динамическое равновесие:



атом металла ион металла

Металлическая связь обуславливает особые свойства металлов, например:

- электропроводность,
- теплопроводность,
- способность отражать электромагнитные волны,
- пластичность.

Следует заметить, что реальные металлы и сплавы чаще характеризуются смешанным видом химической связи между атомами. Например, повышение прочности при легировании или при деформации металлов связано с появлением, наряду с металлической связью, ковалентной связи. При этом происходит определенное понижение пластичности.

В обычных условиях электроны не покидают поверхности металла, т.к. их энергия мала для того, чтобы преодолеть имеющийся на поверхности металла энергетический барьер (поверхностная энергия). Однако, при увеличении энергии электрона, его выход из кристалла, например, в вакуум, становится возможным. Это явление получило название **эмиссии**. При освещении наблюдается **эффект фотоэмиссии**, а при нагревании – **термоэлектронной эмиссии**.

При погружении металла в воду или в водный раствор электролита становится возможным переход ионов металла в раствор. В водной среде ионы гидратированы, так как между ионами металла и полярными молекулами воды имеет место ион-дипольное взаимодействие.

Процесс ионизации приводит к увеличению концентрации гидратированных ионов металла в растворе, что в свою очередь, увеличивает скорость обратного процесса: процесса перехода ионов металла

на поверхность кристалла металла. Наступает состояние динамического равновесия:



которое зависит от ряда факторов, в том числе:

- от вида металла;
- от концентраций его ионов в растворе;
- от температуры.

Переход положительно заряженных ионов металла в раствор приводит к тому, что жидкость в приэлектродном пространстве будет заряжена положительно, а поверхность металла – отрицательно. На границе раздела металла и раствора возникает двойной электрический слой, имеющий адсорбционную (плотную) и диффузную части.

Потенциал, возникающий на поверхности металла при погружении его в какой – либо раствор, называется электродным потенциалом металла.

В настоящее время не существует методов, с помощью которых можно было бы измерить или рассчитать абсолютное значение электродного потенциала. Можно лишь измерить относительную величину электродного потенциала, сравнив его с потенциалом электрода, выбранного в качестве эталона.

В качестве такого электрода, называемого электродом сравнения, часто используют *стандартный водородный электрод*.

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью), которая поглощает продуваемый через электрод газообразный водород. Пластина погружена в раствор кислоты. На электроде устанавливается равновесие:



Величина электродного потенциала водородного электрода, соответствующая этому равновесию, будет зависеть от давления газообразного водорода, концентрации ионов водорода в растворе кислоты и температуры.

Водородный электрод, находящийся при стандартных условиях ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л, $P^0 = 101,3$ кПа), называют *стандартным водородным электродом*, а потенциал такого электрода *условно принят за ноль при любой температуре*. Условная запись водородного электрода:



Равновесный потенциал электрода при стандартных условиях, измеренный относительно стандартного водородного электрода, носит название стандартного электродного потенциала и обозначается E^0 (φ^0). Значит, для стандартного водородного электрода:

$$E^0_{2H^+/(H_2)} = 0.$$

Стандартным электродным потенциалом медного электрода будет являться равновесный потенциал меди, находящейся в контакте с раствором соли меди при стандартных условиях

$$[Cu^{2+}] = 1 \text{ моль/л, } T^0 = 298 \text{ К}$$

и измеренный относительно стандартного водородного электрода.

Для определения величины стандартного электродного потенциала медного электрода составляют гальванический элемент – *устройство, состоящее, как минимум, из двух электродов, в котором химическая энергия превращается в электрическую.*

Используемый для определения электродного потенциала меди гальванический элемент составляется из медного электрода и стандартного водородного электрода (рис. 11.2). Условная запись этого элемента:

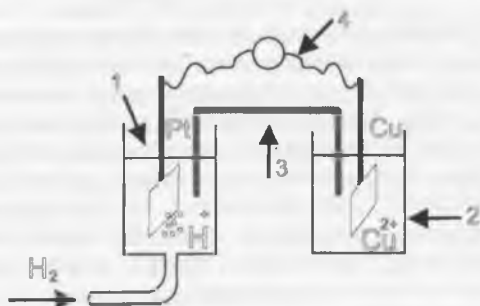


Рис. 11.2 Схема гальванического элемента для определения электродного потенциала меди

- 1 – стандартный водородный электрод; 2 – стандартный медный электрод;
3 – электролитический ключ (для замыкания внутренней цепи);
4 – внешняя цепь с измерительным устройством.

В состоянии равновесия (при отсутствии тока в цепи) на медном и водородном электродах имеют место следующие равновесия.

На водородном электроде:



на медном электроде:



Каждому из этих равновесий соответствует вполне определенная величина электродных потенциалов.

Электродвижущая сила (ЭДС) этого гальванического элемента

представляет собой разность потенциалов между катодом и анодом:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_k - E_a.$$

Для данного гальванического элемента она будет равна 0,34 В:

$$\Delta E^0 = \text{ЭДС} = 0,34 \text{ В}.$$

Учитывая, что катодом в любом гальваническом элементе является менее активный электрод (в рассматриваемом случае - медный) можем написать:

$$\Delta E = E_k - E_a = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

или

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

Помня, что $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, получим, что стандартный электродный потенциал медного электрода равен:

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

Измерение величины электродного потенциала осуществляют в условиях отсутствия тока в цепи гальванического элемента. Обеспечить отсутствие тока в цепи гальванического элемента можно, применив специальную электрическую схему, предусматривающую компенсацию ЭДС элемента равной по величине, но противоположно направленной ЭДС от внешнего источника. Кроме того, можно использовать специальные вольтметры с большим входным сопротивлением, так называемые катодными вольтметрами. В этом случае ток, протекающий в цепи, будет пренебрежимо мал, а потенциалы электродов будут близки к потенциалам, соответствующим состоянию равновесия.

С помощью гальванического элемента, составленного из цинкового электрода и стандартного водородного электрода, условная запись которого:



можно определить электродный потенциал цинкового электрода.

Более активным электродом – анодом в данном гальваническом элементе будет являться цинковый электрод.

ЭДС такого гальванического элемента при стандартных условиях для обоих электродов будет равна 0,76 В.

Значит,

$$\Delta E = E_k - E_a = 0,76 \text{ В}.$$

Учитывая, что потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю, найдем:

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

Как в лабораторной практике, так и в промышленности вместо

избегать контакта разнородных металлов в среде электролита, особенно при малой площади анодных участков.

Для изготовления всевозможных конструкций в настоящее время широко используются самые разнообразные металлические и неметаллические материалы. Среди металлических коррозионно-стойких конструкционных материалов следует выделить легированные стали, которые подразделяют на 3 группы:

- нержавеющие (коррозионно-стойкие);
- жаростойкие (окалиностойкие);
- жаропрочные.

Нержавеющей сталью называют сталь, обладающую высокой стойкостью в коррозионных средах. Наиболее распространенными представителями этой группы являются хромистые (13-30% Cr), хромоникелевые (до 10-12 % Ni), хромоникельмолибденовые и др. Их стойкость объясняется пассивацией поверхности металла в условиях эксплуатации.

Жаростойкие стали обладают способностью противостоять коррозионному разрушению под действием воздуха и других газов при высоких температурах. К жаростойким сталям относятся сплавы, содержащие алюминий, хром, кремний. Эти сплавы не образуют окалины при высоких температурах. Их стойкость связана с образованием защитных пленок, состоящих из оксидов легирующих элементов. Эти стали применяют для изготовления различных деталей нагревательных устройств и энергетических установок.

Жаропрочные стали, способные выдерживать механические нагрузки при высоких температурах, обязаны своими свойствами таким легирующим добавкам, как хром, кремний, молибден, никель.

Повышенной коррозионной стойкостью обладает и *ряд цветных металлов и сплавов* на их основе. Среди них следует выделить обладающий уникальным комплексом ценных свойств титан, практически не подвергающийся коррозии в морской воде, стойкий в атмосферных условиях и растворах кислот - окислителей. Заслуживает особого внимания впервые разработанный в нашей стране сплав титана с добавкой палладия (до 0,5%). Добавка палладия; облегчая катодное выделение водорода, несколько сдвигает потенциал корродирующего металла в положительную сторону. Этого оказывается достаточно, чтобы сплав самопроизвольно переходил в пассивное состояние даже в растворах неокисляющих кислот и обладал в них очень высокой коррозионной стойкостью.

Все более широкое использование в нефтяной промышленности находят сплавы на основе алюминия и медные сплавы.

Среди *неметаллических конструкционных материалов* можно выделить целый ряд неорганических силикатных материалов: цементы и бетоны, кварцевое стекло, ситаллы и шлакоситаллы, базальтовое или диабазовое каменное литье, различные керамические материалы.

Так, адсорбция ионов HS^- на поверхности металла приводит к уменьшению перенапряжения водорода на катоде, ускоряя катодный процесс, и оказывает каталитическое действие на реакцию ионизации железа, ускоряя тем самым анодный процесс.

Активную роль играют в продукты сероводородной коррозии — сульфиды. Сульфид железа по отношению к железу и стали является катодом и образует с ним микрогальваническую пару, разность потенциалов которой достигает 0,2 – 0,36 В. В месте образования сульфида железа возникают глубокие язвы.

Кроме того, в присутствии сульфидов значительное количество водорода, образующегося в процессе коррозии, не выделяется на поверхности металла в виде газообразного молекулярного водорода, а в атомарном виде проникает вглубь металла. Растворенный в металле водород значительно ухудшает различные механические и физические свойства металла. В частности, происходит заметное снижение пластичности, вследствие чего металл подвергается разрушению. Молекулярный водород может собираться в дефектах или пустотах металла, создавать там очень высокие давления и вызывать пузырение металла. В этих условиях высокопрочные стали претерпевают разрушение при величине напряжений, значительно меньших пределах текучести металла. Это явление называется *сульфидным растрескиванием*. Увеличение прочности стали и величины напряжений повышает опасность сульфидного растрескивания.

11.3. Защита металлов от коррозии

Учитывая особую остроту проблемы борьбы с коррозией, антикоррозионные мероприятия следует осуществлять, начиная со стадии проектирования соответствующего оборудования, и далее применять различные методы на стадиях изготовления и, что особенно важно, при его эксплуатации.

В зависимости от используемого материала, назначения, условий эксплуатации, требований по надежности, технических возможностей и экономичности в настоящее время применяют различные методы борьбы с коррозией. Важнейшие среди них:

- рациональное конструирование;
- выбор коррозионностойких материалов;
- применение защитных покрытий;
- обработка коррозионной среды;
- электрохимическая защита.

Рациональное конструирование, правильный выбор конструкционных материалов, их сочетания в различных изделиях, формы конструкций — имеют важное значение в борьбе с коррозией.

Конструктор должен предусмотреть рациональные формы частей конструкции, обеспечивающие отсутствие щелей и зазоров, а также мест скопления влаги, которая способствует развитию коррозии. Необходимо

основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит, боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Так, например, метод химического никелирования, являясь простым и высокопроизводительным, позволяет получать равномерные по толщине защитные слои на деталях самой сложной конфигурации, что выгодно отличает его от гальванического метода.

О масштабах применения металлических покрытий говорит тот факт, что около 50% производимого в мире кадмия, 25% олова и 15% никеля расходуются именно на эти цели.

По характеру защитного действия металлические покрытия подразделяются на катодные и анодные.

Катодные металлические покрытия – это покрытия, при которых покрываемый металл имеет более положительный электродный потенциал, чем металл защищаемого изделия, например, сталь, покрытая оловом или медью.

Анодные металлические покрытия – это покрытия менее активного металла более активным, то есть имеющим меньшую величину электродного потенциала в данной среде.

Пока защитный слой покрывающего металла не нарушен, принципиального различия между этими двумя видами покрытия нет. При нарушении целостности катодного покрытия оно перестает защищать изделие от коррозии, более того, присутствие такого металла на поверхности изделия усиливает его коррозию.

На рис. 11.8.а показан процесс коррозии лужёного (покрытого оловом) железа в кислой среде.

При нарушении целостности такого покрытия усиленно протекает растворение железа (анодный процесс), а выделение водорода (катодный процесс) происходит на олове.

Анодное покрытие, например цинк на железе рис.11.8.б при нарушении его целостности будет само подвергаться коррозии и, разрушаясь, будет защищать основной металл. В этом случае на железе протекает катодный процесс восстановления водорода, который не приводит к разрушению железа.

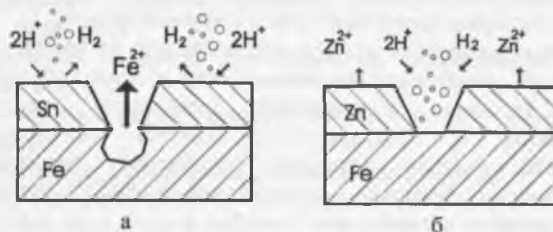


Рис. 11.8. Металлические защитные покрытия на железе:
а) катодное покрытие; б) анодное покрытие.

Все большее распространение получают *органические полимерные материалы*, имеющие низкую плотность, устойчивость к атмосферным условиям, растворам солей, кислот и щелочей. Они могут быть оптически и радиопрозрачными, обладают хорошими теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами.

В качестве конструкционных материалов используются простые (ненаполненные) и сложные (композиционные) пластические массы.

Перспективными конструкционными материалами являются материалы на основе графита, например, углепластики.

В целях предупреждения коррозии металлов значительное распространение получили различные *защитные покрытия*, которые могут наноситься на защищаемую поверхность физическим, химическим или электрохимическим путем. Защитное покрытие, изолирующее поверхность металла от агрессивной среды, должно быть сплошным, малопроницаемым, иметь высокую прочность сцепления с металлом (адгезию) и близкое к металлу значение коэффициента теплового расширения. Покрытия используют также для предупреждения износа деталей, восстановления их размеров и для защитно-декоративной отделки.

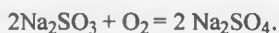
Все защитные покрытия подразделяются на:

- металлические,
- неметаллические,
- химические.

Металлические покрытия используются для защиты легкокорродирующего металла тонким сплошным слоем другого металла или сплава, более стойкого в данных условиях эксплуатации, а также в целях повышения твердости, электропроводности, придания им красивого внешнего вида. С этой целью используют хром, никель, цинк, олово, алюминий, кадмий. Это устойчивые к коррозии металлы благодаря наличию оксидной пленки на их поверхности. В качестве металлических защитных покрытий используются также малоактивные медь, серебро, золото.

Обычно металлические покрытия наносятся электрохимическим осаждением (*гальванический метод*), термомеханическим методом (*плакирование*), напылением (*металлизация*), диффузионным методом и погружением в расплавленный металл (*горячий метод*).

Хорошими защитными свойствами обладают металлические покрытия, наносимые при *химическом восстановлении* соединений соответствующих металлов. Процесс химического осаждения металла является каталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла и происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на



б) гидразином



Снижение концентрации ионов водорода достигается нейтрализацией среды щелочами, содой, известью.

Раствор соды (карбоната натрия) используется для регулирования pH среды, так как в водных растворах протекает гидролиз этого вещества и среда приобретает явно выраженный щелочной характер:



Снизить скорость коррозионного разрушения металлов можно путем снижения электропроводности растворов. Для удаления солей, обуславливающих электропроводность, могут быть использованы методы *дистилляции, ионного обмена и обратного осмоса*.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает удаление кислых газов (CO_2 , H_2S), которое может быть достигнуто путем нейтрализации щелочными компонентами, связывания в нерастворимые соединения или другими методами.

Особенно эффективным следует считать использование *ингибиторов коррозии*. В последние годы ингибиторы коррозии не только стали самостоятельным способом защиты металлов от коррозии, но и существенно изменили составы таких средств защиты, как краски, масла, смазки, полимерные покрытия, охлаждающие жидкости и т.д.. Имеется ряд технологических сред, которые, вообще, невозможно использовать без ингибиторов коррозии. Примером могут служить жидкости, используемые для охлаждения теплообменной аппаратуры, азрированные буровые растворы и др. Широко используются ингибиторы коррозии при добыче и переработке нефти и газа, длительном хранении техники, в ракетной технике. В настоящее время известны сотни различных ингибиторов в ингибирующих композициях, действие которых сильно зависит от состава среды и условий эксплуатации.

В качестве ингибиторов применяются как *неорганические соединения*, например, фосфаты, силикаты, хроматы, нитриты, так и различные органические соединения.

По химической природе *органические ингибиторы* коррозии подразделяются на:

- анионоактивные (мыла жирных кислот, алкилбензолсульфонаты, алкиламида),
- катионоактивные (четвертичные аммониевые соли в др.),
- неионогенные (продукты оксигилирования или оксипропилирования алкилфенолов, жирных кислот и т.д.).

По механизму действия ингибиторы различают:

- анодные ингибиторы коррозии,
- катодные ингибиторы коррозии,

Следовательно, требование сплошности анодного покрытия не является обязательным, тогда как катодное покрытие должно быть сплошным и непроницаемым для агрессивной среды.

Среди *неметаллических защитных покрытий* следует отметить: лаки, краски, эмали, пластичные смазки, полимерные материалы, резины и каучуки, битумы, углеграфитовые материалы, цементы и другие.

Следует заметить, что нанесение лакокрасочных покрытий является одним из самых распространенных и дешевых методов защиты металлов от коррозии. В настоящее время более 60% металлофонда защищается этим методом. *Химические защитные покрытия* создаются путем химической обработки поверхности металла. Наиболее часто используется оксидирование – создание на поверхности металла слоя оксида, что достигается химическим или электрохимическим путем. Примером химического оксидирования служит “воронение” стальных изделий. Оно осуществляется путем кипячения в течение 20 – 60 минут очищенных и обезжиренных изделий в растворе NaOH, NaNO₃, NaNO₂. В результате изделие приобретает черный цвет (Fe₃O₄) и повышенную коррозионную стойкость.

Примером электрохимического оксидирования является - анодирование алюминия. Изделие погружается в раствор серной кислоты и подключают к положительному полюсу источника тока. При оксидировании образуется пленка оксида (Al₂O₃), которая может быть далее усилена наполнением маслами, парафином, растворами хроматов и бихроматов.

При фосфатировании – обработке поверхности стали растворами ортофосфорной кислоты и гидрофосфатов марганца или цинка (например, ZnHPO₄+H₃PO₄), образуются прочно сцепленные с поверхностью слои нерастворимых гидрофосфатов и фосфатов железа, выполняющие защитные функции и являющиеся хорошей основой для последующего нанесения лакокрасочных материалов.

Обработка среды с целью снижения ее коррозионной агрессивности направлена на снижение концентрации веществ, вызывающих или ускоряющих коррозионный процесс, а также связана с применением специальных веществ - *ингибиторов коррозии*, добавление которых в ничтожно малых количествах (десятые доли процента) приводит к существенному уменьшению скорости коррозии.

При электрохимической коррозии обработка коррозионной среды сводится к *удалению деполяризаторов* – кислорода или ионов водорода (O₂ и H⁺).

Удаление кислорода из водной среды может быть обеспечено пропусканием ее через фильтры, наполненные металлической стружкой, связывающей растворенный кислород, а также обработкой некоторыми реагентами, например:

а) сульфитами

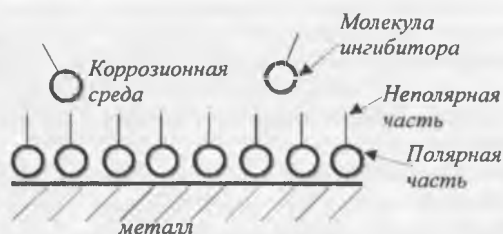


Рис. 11.9. Структура защитного слоя органического ингибитора (ПАВ) на поверхности металла

Одним из наиболее эффективных способов защиты металлов от коррозии является *электрохимическая защита*. Используя ее, можно предупредить разрушение трубопроводов, корпусов судов буровых платформ, резервуаров, реакционных аппаратов и другие.

Сущность электрохимической защиты заключается в наложении внешнего тока, поляризующего катодные участки локальных элементов на поверхности металла до потенциала неполяризованных анодных участков. Поверхность защищаемого изделия становится эквипотенциальной (потенциалы катодных и анодных участков равны) и катодной по отношению к специально присоединенному для обеспечения поляризации аноду. При этом разрушаться будет присоединенный анод, а на защищаемом изделии будут протекать не вызывающие убыли массы и разрушения металла катодные процессы.

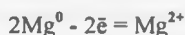
Электрохимическая защита подразделяется на:

- *гальваническую (протекторную) защиту*,
- *катодную защиту*.



Рис. 11.10. Гальваническая защита с использованием магниевого анода

При гальванической защите, (рис. 11.10.) к защищаемому объекту присоединяют специальный анод - протектор "*жертвенный анод*", которым является более активный металл с меньшей величиной электродного потенциала.



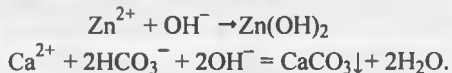
- ингибиторы коррозии экранирующего действия.

К **анодным ингибиторам** относятся вещества, обладающие окислительными свойствами (хроматы, дихроматы, нитриты и др.). Они образуют на анодной поверхности металла тонкие оксидные слои, тормозящие анодные процессы перехода металла в раствор и сокращающие площадь анодной поверхности.

К **катодным ингибиторам** коррозии относятся вещества, способные тормозить отдельные стадии катодного процесса. Например, в процессах, идущих с кислородной деполяризацией, ингибирующее действие будут оказывать соединения цинка (ZnCl_2 , ZnSO_4) и соединения кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. При реакции с ионами гидроксила, образующимися в прикатодном пространстве вследствие протекания процесса кислородной деполяризации:



они образуют нерастворимые соединения, осаждающиеся на стенках защищаемой конструкции и блокирующие катодные участки:



Имеются катодные ингибиторы, действие которых заключается в повышении перенапряжения водорода на катоде (As_2O_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Ингибиторы коррозии экранирующего действия, адсорбируясь на металле, образуют адсорбционный слой, защитную пленку из нерастворимых продуктов и тормозят скорости анодного и катодного процессов примерно в одинаковой степени.

Заметное экранирующее действие оказывают многие эффективные органические ингибиторы коррозии, обладающие свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Их молекулы состоят из *гидрофильной полярной части*, обеспечивающей растворимость в воде, и *гидрофобной неполярной части*, представленной обычно длинным углеводородным радикалом, обеспечивающим растворимость в углеводородной среде. ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз и снижают поверхностное натяжение.

При адсорбции ПАВ на поверхности металла происходит ориентация молекулы полярной частью к *гидрофильной* поверхности металла, а неполярной частью в окружающую среду (рис. 11.9).

Такие ингибиторы коррозии значительно снижают поверхностное натяжение и обладают способностью вытеснять воду с поверхности металла. Они изменяют характер смачивания поверхности металла и делают его *гидрофобным*. Кроме того, многие органические ингибиторы коррозии обладают *бактерицидным действием* и тормозят биокоррозию.

Состоящие в основном из гидроксида магния и карбонатов кальция или магния они создают защитный барьер, затрудняющий доступ деполяризатора и уменьшающий плотность требуемого защитного тока.

В качестве основного критерия электрохимической защиты используется так называемый *защитный потенциал*, то есть потенциал, который необходимо достигнуть при катодной поляризации. Представляя собой величину потенциала анодных участков неполяризованного микрогальванического элемента и найденный для стали эмпирическим путем, он составляет $-0,85$ В по отношению к насыщенному медно-сульфатному электроду ($-0,53$ В по стандартному водородному электроду). В тех местах, где возможна биологическая коррозия в результате воздействия сульфатовосстанавливающих бактерий, значение защитного потенциала должно составлять не менее $-0,95$ В.

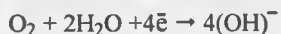
11.4. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое металлическая связь?
2. Какими особенностями физических свойств обладают металлы?
3. Дайте определение понятию «электродный потенциал металла»?
4. Как устроен водородный электрод?
5. Какие условия называют стандартными?
6. Что такое стандартный водородный электрод?
7. Дайте определение понятию «стандартный электродный потенциал металла»?
8. Какие электроды сравнения находят наибольшее применение?
9. Что такое «обратимый электрод»?
10. Чем отличается необратимый электрод от обратимого электрода?
11. Какие виды электродов сравнения известны?
12. К какому виду электродов сравнения относится хлорсеребряный электрод?
13. К какому виду электродов сравнения относится медносульфатный электрод?
14. К какому виду электродов сравнения относится водородный электрод?
15. Как рассчитывается потенциал обратимого электрода, находящегося при условиях, отличающихся от стандартных условий?
16. От каких факторов зависит потенциал электрода?
17. Что такое гальванический элемент?
18. Какой электрод является в гальваническом элементе анодом?
19. Какой электрод является в гальваническом элементе катодом?
20. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?
21. Какие процессы протекают на электродах при работе гальванического элемента?
22. Что такое поляризация электродов при работе гальванического элемента?
23. Как меняется потенциал анода при поляризации?
24. Какие виды гальванических элементов известны?

Для изготовления протекторов используются активные металлы - магний, алюминий, цинк и их сплавы, имеющие малое значение электродного потенциала и малую анодную поляризуемость.

В искусственно созданном макрогальваническом элементе анодом является протектор (магний), который разрушается вследствие протекания процесса окисления;

а катодом служит защищаемый объект, на котором протекает безопасный для металла катодный процесс кислородной деполяризации:



Катодная защита осуществляется путем поляризации защищаемого объекта постоянным током от внешнего источника. Установка катодной защиты (рис.11.11.) состоит из станции катодной защиты, являющейся

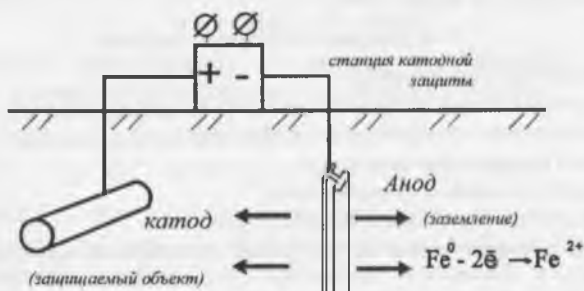


Рис. 11.11. Катодная защита металлов от коррозии

источником постоянного тока, анодного заземления и соединительных проводов. К защищаемому сооружению подключают отрицательный полюс источника тока, а к анодному заземлению - положительный.

В качестве анодных заземлителей используют лом черных металлов (*разрушающиеся заземлители*) или специальные аноды из нержавеющей стали, графита, сплавов железа с кремнием и некоторых других материалов (*неразрушающиеся заземлители*).

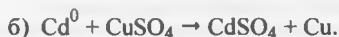
В случае использования неразрушающихся заземлителей протекание анодного процесса будет приводить к выделению кислорода:



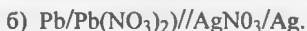
Кроме того, при осуществлении электрохимической защиты за счет протекания на защищаемом объекте катодной реакции восстановления кислорода:



происходит подщелачивание прикатодного пространства, что приводит к образованию на поверхности металла катодных осадков, обладающих защитными свойствами.



10. Определите ЭДС для следующих гальванических элементов:



11. Рассчитайте ЭДС следующего гальванического элемента:



Какой из электродов является анодом, а какой – катодом?

12. Чему равна величина ЭДС (в милливольтмах) гальванического элемента составленного из стандартного цинкового и стандартного медного электродов?

13. Чему равна величина ЭДС (в милливольтмах) гальванического элемента составленного из стандартного медного и стандартного серебряного электродов?

14. Чему равно значение молярной массы металла, который в гальваническом элементе составленном из стандартного медного и стандартного ртутного электродов, является анодом?

15. Чему равно значение молярной массы металла, на котором в гальваническом элементе, составленном из стандартного серебряного и стандартного ртутного электродов, протекает процесс восстановления?

25. Что такое концентрационный гальванический элемент?
26. Что такое коррозия металлов?
27. По каким признакам можно классифицировать все коррозионные процессы?
28. Как различаются коррозионные процессы по механизму?
29. Какие факторы могут вызвать электрохимическую гетерогенность?
30. Какой анодный процесс имеет место при коррозии металлов?
31. Какие процессы могут протекать на катодных участках корродирующей конструкции в зависимости от реакции среды?
32. Какую роль играет процесс поляризации при коррозии металлов?
33. Что такое процесс деполяризации?
34. Какие виды деполяризации имеют место при коррозии металлов?
35. Почему в аэрированной воде происходит усиление коррозии железа?
36. Почему ускоряют коррозию: а) сероводород, б) морская вода?
37. Какие методы защиты металлов от коррозии известны?
38. В чем заключается сущность гальванической (протекторной) защиты металлов от коррозии?
39. В чем сущность катодной защиты металлов?
40. Что такое ингибиторы коррозии?

11.5. Вопросы и упражнения

1. Пластинку из кадмия погрузили в водный раствор соли. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы солей, после нахождения в растворах которых масса кадмиевой пластинки увеличится:

1) MgCl_2 , 2) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 4) CuSO_4 , 8) AgNO_3 , 16) CaCl_2 .

2. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены химические знаки металлов, реагирующих при нормальных условиях с водой:

1) Cr, 2) Rb, 4) Ca, 8) Ni, 16) Fe.

3. Чему равен потенциал цинкового электрода при разбавлении 1 молярного раствора соли цинка в 1000 раз?

4. Чему равен потенциал водородного электрода при $\text{pH} = 1$?

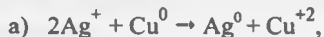
5. Чему равен потенциал водородного электрода при $\text{pH} = 7$?

6. Чему равен потенциал стандартного серебряного электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду?

7. Чему равен потенциал стандартного серебряного электрода по отношению к насыщенному медно-сульфатному электроду?

8. Чему равен потенциал стандартного серебряного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду?

9. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают реакции:



т.д.). В некоторых случаях самые незначительные изменения одного из факторов приводит к резкому ускорению или замедлению коррозии.

Состав электролита определяет электропроводность и активную концентрацию ионов, участвующих в процессе. Если ионы электролита способны разрушать пассивную окисную пленку на поверхности металла и, тем самым понижать его электродный потенциал, то они ускоряют коррозионный процесс. Типичными депассиваторами металлов являются ионы Cl^- , Br^- , I^- , F^- , а также ионы H^+ . Для металлов, образующих на поверхности амфотерные оксиды, такую же роль играют ионы гидроксидов (OH^-).

Сильно влияет на скорость коррозии величина водородного Показателя среды. Так, например, для железа, магния, марганца, меди при низких значениях pH скорость растворения велика. При этом легко выделяется водород, а продукты, образующиеся в результате коррозии, растворимы. При pH от 4,0 до 8,5 скорость коррозии не зависит от pH, так как в этих условиях не меняется растворимость катодного деполяризатора кислорода. В щелочных средах (pH > 10) для железа скорость коррозии резко падает, так как образуются нерастворимые гидроксиды, а при pH > 14 резко возрастает из-за образования растворимых ферритов.

Цинк, алюминий, олово и свинец достаточно устойчивы в нейтральных средах, но разрушаются в кислых и щелочных средах, что объясняется амфотерностью их оксидов.

От состава электролита зависит концентрация растворенного кислорода, которая в свою очередь влияет на скорость коррозии. Для всех солей растворимость кислорода с ростом минерализации уменьшается, а скорость коррозии вначале растет, а затем падает. Такая зависимость является типичной для процессов коррозии металлов в нейтральных растворах солей. Увеличение скорости коррозии при малых концентрациях солей связано с ростом электропроводности растворов и соответствующей активизацией анодного процесса. При увеличении концентрации соли (для NaCl более 3%) понижение растворимости кислорода становится преобладающим фактором, и скорость коррозии снижается.

Повышение температуры значительно влияет на скорость коррозии, так как увеличивается скорость диффузии, и растворимость продуктов коррозии. Обычно, при повышении температуры скорость коррозии возрастает. Но при этом следует учитывать, что в открытых системах с ростом температуры происходит снижение растворимости кислорода.

Особую опасность в коррозионном отношении представляет сероводород (H_2S). Его уникальная агрессивность объясняется тем, что при растворении в воде он способен генерировать ионы водорода H^+ (деполяризатор) и одновременно ионы HS^- и S^{2-} , которые оказывают существенное влияние на кинетику электродных процессов.

Глава 12

Электролиз

12.1. Основные положения

Электролизом называется совокупность процессов, сопровождающих прохождение электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

При электролизе имеет место превращение электрической энергии в химическую энергию, сопровождающееся разложением растворенного или расплавленного вещества или воды.

Для проведения электролиза применяют специальные устройства *электролизеры* (рис. 12.1).

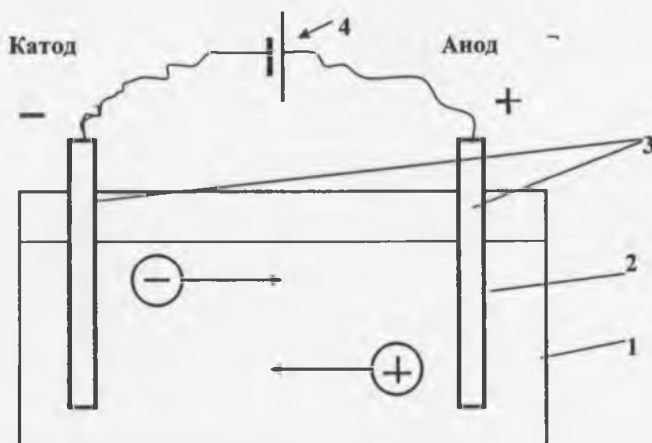


Рис. 12.1. Схема электролизера

1 – электролитическая ячейка, 2 – раствор (расплав) электролита,
3 – электроды, 4 – источник тока.

Электролизеры состоят из *электролитической ячейки* (в промышленности – *электролизной ванны*), содержащей *раствор или расплав электролита*, погруженных в нее *электродов* и *источника тока*.

Электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока, называется *анодом*, а к отрицательному полюсу – *катодом*.

При осуществлении электролиза протекают следующие процессы:

- направленное движение ионов электролита к электродам.

Положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (отсюда название этих ионов – *катионы* Me^{n+}), а отрицательно заряженные – к аноду (отсюда название таких ионов – *анионы* Ap^{n-}).

- окислительно-восстановительные процессы на электродах.

При достижении соответствующего электрода, ионы разряжаются (отдают или принимают электроны). При электролизе, как и при любой электрохимической реакции, *на аноде протекает процесс окисления*, т.е. процесс отдачи электронов, *а на катоде – процесс восстановления*, т.е. процесс присоединения электронов.

• образовавшиеся на электродах вещества (ионы или нейтральные молекулы) могут покидать поверхность электродов, кроме того, они могут вступать во вторичные взаимодействия. Характер процессов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит от условий электролиза. При этом соблюдается строгая очередность разряда ионов.

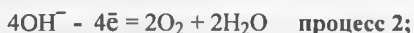
На аноде, в первую очередь, должны окисляться наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательное значение электродных (окислительно – восстановительных) потенциалов.

В зависимости от условий электролиза, на аноде принципиально возможны следующие окислительные процессы, например:

– окисление анионов кислотных остатков



– окисление анионов гидроксидов



– окисление молекул воды



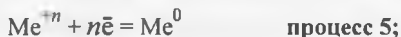
– окисление материала анода



На катоде, в первую очередь, восстанавливаются наиболее сильные окислители, имеющие наибольшие положительные значения электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов.

При этом на катоде, в зависимости от условий, принципиально возможны следующие восстановительные процессы:

– восстановление катионов металла



– восстановление ионов водорода



– восстановление молекул воды



Различают электролиз, протекающий с участием *активных* и *инертных электродов*.

Электрод (анод), материал которого может окисляться в процессе электролиза, называется активным (растворимым) электродом.

Примером активных электродов могут служить медный электрод, используемый при электролизе водного раствора сульфата меди, цинковый, серебряный и другие электроды. В результате процесса электролиза материал электрода растворяется.

Не окисляющийся в процессе электролиза и служащий только для подвода электрического тока электрод называется инертным.

Инертные электроды изготавливают из графита, угля, золота, платиновых металлов, нержавеющей стали и некоторых других материалов.

Рассматривая процессы восстановления катионов на катоде при электролизе, следует иметь в виду следующие аспекты.

При восстановлении катионов на катоде и их переводе в нейтральные атомы требуется различное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие труднее. Степень легкости, с которой разряжаются (присоединяют электроны) ионы металлов, определяется положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов. Чем левее стоит металл в этом ряду и чем меньше величина его электродного потенциала, тем труднее, при прочих равных условиях, разряжаются его ионы.

Таким образом, легче всего разряжаются ионы наименее активных металлов, например, Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} ; труднее всего восстанавливаются ионы наиболее активных металлов, например, Li^+ , Rb^+ , K^+ .

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то в первую очередь разряжаются ионы того металла, величина электродного потенциала которого больше.

Например, из раствора, содержащего одновременно ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , в первую очередь выделяется металлическая медь, которая менее активна и имеет большее значение стандартного электродного потенциала (см. ряд стандартных электродных потенциалов).

$$E^0(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}.$$

В то же время, следует учитывать, что величина потенциала металла зависит и от концентрации его ионов в растворе. Увеличение концентрации ионов металла в растворе способствует возрастанию значения потенциала соответствующего электрода, что облегчает разряд соответствующих ионов, а уменьшение концентрации — затрудняет. Поэтому, при электролизе раствора, содержащего ионы нескольких металлов с различной концентрацией, может случиться, что выделение более активного металла будет происходить раньше, чем выделение менее активного (если концентрация ионов первого металла значительна, а второго — очень мала).

В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы, образующиеся при диссоциации воды (H^+ и OH^-). Ионы водорода могли бы разряжаться легче, чем ионы металлов, имеющих меньшее значение величины электродного потенциала и расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода. Однако, ввиду ничтожной концентрации водородных ионов *при электролизе водных растворов всех солей (за исключением растворов солей наиболее активных металлов) на катоде возможно выделение либо только металла, либо металла совместно с водородом.* Кроме того, катодный процесс выделения водорода на электродах, в зависимости от материала электрода, может характеризоваться значительной поляризацией (перенапряжением), что также облегчает выделение более активных, чем водород металлов. И, лишь *при электролизе солей наиболее активных металлов (до алюминия включительно), разряжаются только ионы водорода, и на электроде выделяется газообразный водород. При этом ионы таких наиболее активных металлов не восстанавливаются и остаются в растворе.*

Рассматривая процессы окисления анионов на аноде при электролизе, также следует обращать внимание на ряд моментов.

При электролизе водных растворов солей у анода могут разряжаться или анионы кислотных остатков или гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации воды.

Если ионы кислотных остатков не содержат кислород (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^- и др.), то обычно разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные ионы, которые теряют свой заряд значительно труднее.

Так, например, при электролизе водных растворов хлоридов и сульфидов у анода выделяются соответственно Cl_2 , S .

Если электролизу подвергается соль кислородсодержащей кислоты или сама кислородсодержащая кислота, то на аноде разряжаются не анионы кислотных остатков кислородсодержащих кислот, а гидроксильные ионы из воды.

При этом, образующиеся при разряде гидроксильных ионов нейтральные группы OH^0 , тотчас же разлагаются с образованием кислорода и воды:



В результате, *при электролизе растворов кислородсодержащих солей или самих кислородсодержащих кислот на аноде выделяется кислород.*

Поскольку концентрация гидроксильных ионов в водных растворах кислот и солей очень мала, то, фактически, происходит окисление молекул воды:



Таким образом, при электролизе принципиально возможно протекание на электродах различных анодных (процессы 1–4) и катодных (процессы 5–7)

процессов. Вероятность каждого из них зависит от целого ряда факторов (температуры, концентрации раствора, pH среды, силы тока, материала электродов и др.). Поэтому, для определения продуктов электролиза водных растворов электролитов следует пользоваться следующими *практическими правилами*.

Процессы восстановления на катоде

Процессы восстановления на катоде не зависят от материала катода, а зависят от положения металла в ряду стандартных электродных потенциалов.

- *В первую очередь восстанавливаются катионы малоактивных металлов*, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода H_2 , (например, Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+})



- *Катионы металлов средней активности, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов между Al и H_2 , восстанавливаются совместно с катионами водорода* (из молекул H_2O). При этом на катоде одновременно протекают два процесса:

а) процесс восстановления ионов металла средней активности:



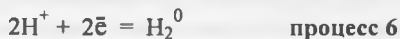
б) процесс восстановления ионов водорода из воды:



- *Катионы активных металлов от Li до Al (включительно) при электролизе водных растворов не восстанавливаются*. На катоде в этом случае восстанавливаются только ионы водорода из воды и выделяется водород:



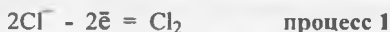
- *При электролизе растворов сильных кислот, характеризующихся высокими концентрациями ионов водорода, на катоде восстанавливаются ионы водорода H^+* :



Процессы окисления на аноде

Процессы окисления на аноде зависят от материала анода.

- *Если анод нерастворимый (инертный), то в первую очередь на нем окисляются анионы бескислородных кислот* (за исключением ионов фтора F^-)



• Анионы кислородсодержащих кислот (оксокислот), например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , а также фторид ион F^- , не окисляются при электролизе водных растворов. При этом на аноде идет процесс окисления молекул H_2O :



• При электролизе растворов щелочей на аноде окисляются ионы $(\text{OH})^-$ и, в результате, выделяется кислород:



• При наличии в растворе различных анионов, они окисляются в порядке возрастания величины их окислительно-восстановительного потенциала:

- сначала окисляются анионы бескислородных кислот;
- затем окисляются молекулы H_2O (в щелочной среде – ионы OH^-);
- анионы кислородсодержащих кислот (оксокислот) и ионы фтора F^- остаются в растворе без изменения.

• Если проводится электролиз с активным электродом (растворимым анодом), то на нем протекает процесс окисления материала анода:



Количественные соотношения при электролизе

Количественные расчеты процессов электролиза осуществляются на основании законов М. Фарадея.

Первый закон Фарадея.

Масса вещества, выделяющегося на электроде при электролизе, пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

$$m = k \cdot Q, \text{ где}$$

m – масса восстановленного или окисленного вещества (г);

k – коэффициент пропорциональности (электрохимический эквивалент, г/Кл);

Q – количество электричества, прошедшего через электролит (Кл).

Напомним, что кулон (Кл) – количество электричества, проходящее по проводнику при силе тока 1 ампер (А) за время 1 с.

Количество электричества Q рассчитывается как произведение силы тока I в амперах на время t в секундах.

$$Q = I \cdot t.$$

Электрохимический эквивалент (k) представляет собой массу вещества, которая восстанавливается на катоде или окисляется на аноде при прохождении через раствор 1 Кл электричества. Величину электрохимического эквивалента можно рассчитать по формуле:

с другими атомами в определенных соотношениях.

Валентные электроны — это электроны, которые могут принимать участие в образовании химических связей. Ими являются неспаренные электроны или электроны, которые могут стать неспаренными в возбужденном состоянии.

Вещество — форма существования материи, состоящая из частиц, характеризующихся собственной массой покоя.

Внутренняя энергия — форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах. Представляет собой совокупность потенциальных и кинетических энергий всех составляющих системы.

Водородный показатель среды (pH) — мера концентрации ионов водорода в растворе, количественно выражающая реакцию среды в растворе. Вычисляется как десятичный логарифм с обратным знаком концентрации водородных ионов, выраженной в молях на литр: $pH = -\lg[H^+]$.

Водородный электрод — электрод, представляющий собой платиновую пластинку, покрытую слоем губчатой (тонкодисперсной) платины и погруженную в раствор кислоты, через который пропускается водород.

Возбужденное состояние атома — энергетическое состояния атомов, характеризующееся избыточной по сравнению с основным состоянием энергией.

Восстановитель — вещество, которое отдает электроны и при этом окисляется (степень окисления элемента понижается).

Гальваническая (протекторная защита) — это электрохимическая защита металлов от коррозии, основанная на обеспечении контакта защищаемого изделия с так называемым «жертвенным анодом», представляющим собой активный металл, имеющий низкое значение величины электродного потенциала. При этом защищаемая металлическая конструкция становится катодом созданного макро-гальванического элемента, а катодный процесс, приводящий к разрушению металла, локализуется на жертвенном аноде.

Гальванический элемент — это устройство, состоящее как минимум из двух электродов, в котором химическая энергия превращается в электрическую энергию.

Гальванопластика — получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий (матриц) с различных как неметаллических, так и металлических рельефных предметов. С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д.

Гальваностегия (от греч. покрывать) — это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается с покрываемым металлом (или специально обработанным неметаллическим предметом), служащим катодом электролизера.

Гальванотехника — область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как

Полезно иметь в виду, что если для разряда одного однозарядного иона (например, Na^+ , Cl^-) требуется 1 электрон, то для выделения из раствора электролита 1 моль таких же ионов, требуется число электронов, равное числу Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$ (1 моль электронов). Это количество электронов как раз и имеет общий заряд, равный 96500 Кл. Соответственно, для разряда 1 моль двухзарядных ионов, потребуется 2 моль электронов, или количество электричества, равное $2 \cdot 96500$ Кл и т.д.

Используя вышеприведенные формулы, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Практическое применение электролиза

Электрохимические процессы широко применяются в различных областях современной техники и технологии. С использованием электролиза в промышленных масштабах получают хлор и фтор, щелочи, хлораты и перхлораты, химически чистые водород и кислород и т.д.

В цветной металлургии электролиз используется *для получения металлов из руд*. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и другие металлы. Для очистки металлов используют *электрохимическое рафинирование*. Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т.е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется осадок чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми (выпадают в виде анодного шлама), либо переходят в раствор электролита и удаляются.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Особо необходимо отметить значение гальванических покрытий в высоких технологиях (HiTec) таких, как микроструктурная техника, электроника и другие. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия (от греч. покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается с покрываемым металлом (или специально обработанным неметаллическим предметом), служащим катодом электролизера. Покрытие изделий цинком,

$$k = \frac{M_{\text{экв.}}}{F} = \frac{M_{\text{экв.}}}{96500}, \text{ где}$$

$M_{\text{экв}}$ — молярная масса эквивалента этого вещества (г/моль);

F — постоянная Фарадея.

Постоянная Фарадея представляет собой количество электричества, необходимое для выделения из раствора 1 моль эквивалентов вещества ($F = 96500$ Кл/моль). Это количество электричества равно заряду 1 моль электронов ($6,02 \cdot 10^{23}$ частиц).

Молярная масса эквивалента для элемента, в свою очередь, может быть найдена как частное от деления молярной массы элемента на его валентность:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{\text{валентность}}.$$

Например, молярные массы эквивалентов для серебра, меди и алюминия будут, соответственно, равны:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag})}{\text{валентность}} = \frac{M(\text{Ag})}{1} = \frac{108}{1} = 108 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag})}{\text{валентность}} = \frac{M(\text{Ag})}{1} = \frac{108}{1} = 108 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{\text{валентность}} = \frac{M(\text{Cu})}{2} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{\text{валентность}} = \frac{M(\text{Al})}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль}.$$

При пропускании через раствор 96500 Кл электричества на катоде выделится, соответственно, 108 г серебра, 32 г меди или 9 г алюминия.

Таким образом, при количественных расчетах процесса электролиза можно пользоваться следующими формулами:

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

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{96500} \cdot I \cdot \tau.$$

Второй закон Фарадея

Массы окисляющихся и восстанавливающихся на электродах веществ, при пропускании через раствор одного и того же количества электричества, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{M_{\text{экв.1}}} = \frac{m_2}{M_{\text{экв.2}}} = \text{const.}$$

имеет?

18. Как рассчитывается электрохимический эквивалент для металлов?

19. Как можно рассчитать значение молярной массы эквивалента металла?

12.3. Примеры решения типовых задач по теме электролиз

Пример 1. Как протекает процесс электролиза раствора хлорида никеля (II) NiCl_2 с инертными электродами?

Решение.

Раствор содержит ионы Ni^{2+} и Cl^- , образующиеся в результате процесса диссоциации соли:



Кроме того, в растворе в ничтожной концентрации содержатся ионы H^+ и $(\text{OH})^-$, образующиеся при диссоциации молекул воды:



При пропускании тока катионы Ni^{2+} и H^+ перемещаются к катоду (отрицательно заряженному электроду). На катоде протекает процесс восстановления. Принимая от катода по два электрона, ионы Ni^{2+} превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается никелем:



Одновременно анионы Cl^- и OH^- движутся к аноду (положительно заряженному электроду). На аноде протекает процесс окисления. Так как в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот, то ионы хлора, достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в атомы хлора. В дальнейшем эти атомы, соединяясь попарно, образуют молекулы хлора, покидающие поверхность электрода. У анода выделяется хлор:



Складывая уравнения процессов, протекающих на катоде и на аноде с учетом отданных и принятых электронов, получим краткое ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза:



Молекулярное уравнение процесса электролиза водного раствора хлорида никеля (II) будет иметь вид:



Пример 2. Как протекает электролиз раствора йодида калия KI ?

Решение.

кадмием, никелем, хромом, золотом и другими металлами придает изделиям не только красивый внешний вид, но и предохраняет металл от коррозионного разрушения.

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий (матриц) с различных как неметаллических, так и металлических рельефных предметов. С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д.

Кроме того, с помощью электролиза:

- получают защитные и декоративные оксидные пленки на поверхности металлов (анодирование),
- осуществляют электрохимическую размерную обработку металла (электрохимическое фрезерование),
- проводят обработку поверхности металлического изделия (электрохимическое полирование),
- осуществляют электрохимическое окрашивание металлов, проводят электрохимическую заточку режущих инструментов (например, хирургических ножей, бритв и т. д.),
- наносят металлические покрытия на изношенные металлические покрытия для ремонтных целей,
- наносят эмалевые покрытия порошково-электростатическим методом.

12.2. Вопросы для самоконтроля

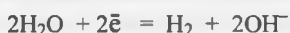
1. Что такое электролиз?
2. Какие процессы имеют место при электролизе?
3. Как устроен электролизер?
4. Какой заряд имеют при электролизе а) анод, б) катод?
5. К какому электроду движутся при электролизе катионы?
6. Как заряжен электрод, к которому движутся при электролизе анионы?
7. Какой процесс протекает при электролизе:
а) на аноде, б) на катоде?
8. Какие виды анодов используют при электролизе?
9. Какой процесс протекает при электролизе на растворимом аноде?
10. Из каких материалов изготавливают инертные (нерастворимые) аноды?
11. Какова последовательность разряда ионов при электролизе на аноде?
12. Какова очередность восстановления катионов при электролизе на катоде?
13. На основании какого закона устанавливается зависимость массы вещества, образовавшегося при электролизе, от времени, силы тока и природы электролита?
14. Приведите формулировку I закона Фарадея.
15. Приведите формулировку II закона Фарадея.
16. Какое значение имеет постоянная Фарадея?
17. Что такое электрохимический эквивалент? Какую размерность он

В водном растворе сульфата калия содержатся ионы K^+ и SO_4^{2-} , образующиеся при диссоциации соли, и ионы H^+ и OH^- из воды:

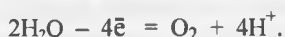


Так как ионы K^+ разряжаются труднее, чем катионы H^+ , а анионы SO_4^{2-} труднее, чем анионы OH^- , то при пропускании электрического тока у катода будут разряжаться ионы водорода из воды, у анода – гидроксильные группы из воды, то есть, фактически, будет происходить электролиз воды.

На катоде:



На аноде:



Суммарное уравнение процесса будет иметь вид:

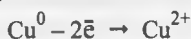


В то же время, вследствие разряда водородных и гидроксильных ионов воды и непрерывного перемещения ионов K^+ к катоду, а ионов SO_4^{2-} к аноду, у катода образуется раствор щелочи (KOH), а у анода – раствор серной кислоты (H_2SO_4).

Пример 4. Какие процессы протекают при электролизе раствора сульфата меди с растворимым (активным) медным анодом?

Решение.

Электролиз с растворимыми электродами протекает особым образом. В этом случае анод изготовлен из того же металла, соль которого находится в растворе. При этом никакие ионы из раствора у анода не разряжаются, а происходит *окисление материала самого анода*, т.е. сам анод постепенно растворяется, посылая в раствор ионы и отдавая электроны источнику тока.



Образующиеся на аноде катионы меди перемещаются в растворе соли к катоду. Процесс восстановления сводится к выделению меди на катоде:



Количество соли $CuSO_4$ в растворе остается неизменным.

Таким образом, *при осуществлении процесса электролиза с растворимыми электродами имеет место перенос материала электрода (в нашем случае меди) с анода на катод.*

Пример 5. Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании через раствор сульфата меди (II) $CuSO_4$ тока силой 5 ампер в течение 10 минут?

Йодид калия в результате процесса диссоциации находится в растворе в виде ионов K^+ и I^- :



Кроме того, в растворе в растворе содержатся ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды:



При пропускании электрического тока ионы K^+ и H^+ передвигаются к катоду, а ионы I^- и OH^- — к аноду. Так как калий стоит в ряду напряжений гораздо левее водорода и имеет меньшее значение электродного потенциала, то у катода разряжаются не ионы калия, а катионы водорода из воды. Образующиеся при этом атомы водорода соединяются в молекулы H_2 , и, таким образом, у катода выделяется водород:



По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы (освобождающиеся из молекулы воды), а также ионы K^+ , непрерывно перемещающиеся к катоду. В пространстве у катода образуется раствор КОН и среда становится щелочной.

Одновременно к положительно заряженному аноду перемещаются анионы иода и гидроксила. В первую очередь у анода происходит выделение йода, так как ионы I^- разряжаются легче, чем гидроксильные ионы из воды:



Складывая уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде, получим краткое ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза:



Полное ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза получим добавляя в левую и правую части краткого уравнения недостающие ионы (ионы калия K^+):



Молекулярное уравнение процесса электролиза водного раствора иодида калия будет иметь вид:



Пример 3. Какие процессы протекают при электролизе раствора сульфата калия K_2SO_4 ?

Решение.

Решение.

Количество электричества, прошедшее через раствор за 30 мин. будет равно:

$$Q = 2,5 \cdot 30 \cdot 60 = 4500 \text{ кулонов.}$$

Так как для выделения 1 моль эквивалентов требуется количество электричества 96500 кулонов, то молярная масса эквивалента олова:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Sn}) = (2,77 \cdot 96500) / 4500 = 59,4 \text{ г/моль.}$$

12.4. Вопросы и упражнения

1. Укажите номер, под которым приведена формула вещества выделяющегося на катоде при электролизе водного раствора хлорида натрия?

- 1) Na, 2) H₂, 3) Cl₂, 4) O₂.

2. Под каким номером указан процесс, протекающий на катоде при электролизе водного раствора сульфата натрия:

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, 3) $\text{Na}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Na}^0$,
2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, 4) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2^0$

3. С каким полюсом батареи (положительным или отрицательным) должен быть соединен стальной предмет при его никелировании? Укажите номер правильного ответа:

- 1) с отрицательным,
2) с положительным?

4. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы веществ, для которых нельзя осуществить процесс электролиза расплава:

- 1) NaOH, 2) Al₂O₃, 4) CaCO₃, 8) KCl, 16) AgNO₃.

5. Водный раствор, содержащий смесь нитратов меди, свинца, серебра, калия, цинка и лития с одинаковыми концентрациями, подвергли электролизу. Укажите значение молярной массы вещества, которое будет восстанавливаться на катоде в первую очередь.

6. Под каким номером приведена последовательность, в соответствии с которой на катоде будут выделяться металлы при электролизе их водных растворов, содержащих ионы Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} одинаковой концентрации:

- 1) Cu, Ag, Zn, 2) Cu, Zn, Ag, 3) Zn, Cu, Ag, 4) Ag, Zn, Cu, 5) Ag, Cu, Zn?

7. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых на катоде выделяется только металл.

- 1) хлорид бария,
2) хлорид меди (II),
4) иодид калия,
8) нитрат серебра,

Решение. Определим количество протекшего через раствор электричества:

$$Q = I \cdot t,$$

где I – сила тока в амперах; t – время в секундах.

$$Q = 5 \text{ А} \cdot 600 \text{ с} = 3000 \text{ А} \cdot \text{с} = 3000 \text{ кулон.}$$

Молярная масса эквивалента меди (молярная масса 64) равняется $64:2 = 32$ г/моль. Следовательно, 96500 кулон выделяют 32 г меди. Искомое количество меди:

$$m = (32 \cdot 3000) / 96500 \approx 0,99 \text{ г.}$$

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

Решение.

Молярная масса эквивалента водорода равна:

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}) = \frac{M(\text{H})}{\text{валентность}} = \frac{M(\text{H})}{1} = \frac{1}{1} = 1 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса водорода $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль. Один моль молекул водорода имеет массу 2 г и занимает при н.у. объем 22,4 л. Отсюда следует, что 1 моль эквивалентов водорода, имеющий массу 1 г, занимает при н.у. объем 11,2 л. Для выделения из раствора 1 моль эквивалентов необходим 1 Фарадей электричества (96500 Кл).

Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода.

Искомое количество электричества:

$$11,2 \text{ л} - 96500 \text{ Кл},$$

$$5,6 \text{ л} - Q,$$

$$Q = (96500 \cdot 5,6) / 11,2 = 48250 \text{ кулонов.}$$

Определим время прохождения тока:

$$t = Q / I = 48250 / 10 = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

Пример 7. При пропускании тока через раствор нитрата серебра на катоде выделилось за 10 мин. 1 г серебра. Определите силу тока.

Решение.

Масса 1 моль эквивалентов серебра равна 108 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти $96500 : 108 \approx 894$ кулона. Отсюда сила тока:

$$I = 894 / (10 \cdot 60) \approx 1,5 \text{ А.}$$

Пример 4. Найти молярную массу эквивалента олова, если при токе 2,5 ампера из раствора хлорида олова (II) SnCl_2 за 30 мин. выделяется олово массой 2,77 г.

1) Ag и NO_2 , 2) H_2 и O_2 , 3) H_2 и NO_2 , 4) Ag и O_2 .

14. Под каким номером указана формула вещества, образующегося в растворе после окончания процесса электролиза раствора хлорида натрия?

1) Na, 2) H_2 , 3) Cl_2 , 4) NaOH, 5) NaClO_3 ?

15. Под каким номером указана окраска индикатора метилоранж, которую он будет иметь в растворе у катода, при электролизе водного раствора иодида калия:

1) желтая,
2) оранжевая,
3) красная,
4) синяя?

16. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, продукты электролиза которых одинаковы как для растворов, так и для расплавов:

1) фторид серебра,
2) хлорид меди (II),
4) иодид калия,
8) хлорид ртути (II),
16) гидроксид натрия.

17. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых в окислительно-восстановительных процессах на электродах участвует вода:

1) фторид серебра,
2) бромид меди (II),
4) иодид калия,
8) хлорид ртути (II),
16) сульфат натрия.

18. При электролизе водного раствора сульфата меди (II) с медным анодом масса катода увеличилась на 320 г. Какое количество вещества ионов меди (в молях) перешло в раствор?

19. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены формулы солей, при электролизе водных растворов которых не происходит выделение металла:

1) ZnSO_4 , 2) NaNO_3 , 4) ZnCl_2 , 8) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 16) RbCl .

20. Через электролизеры с водными растворами нитрата ртути (II) и нитрата серебра пропустили одинаковое количество электричества. При этом выделилась ртуть массой 402 г. Чему равна масса, в граммах, выделившегося серебра?

21. Вычислите объем хлора в литрах (н.у.), который можно получить при электролизе расплава хлорида натрия массой 585 г, считая, что хлорид натрия израсходован полностью.

16) сульфид натрия.

8. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых на катоде выделяется только водород.

- 1) хлорид калия,
- 2) хлорид никеля (II),
- 4) бромид кальция,
- 8) нитрат серебра,
- 16) иодид натрия.

9. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых на катоде выделяются и водород, и металл:

- 1) хлорид хрома (III),
- 2) сульфат меди (II),
- 4) иодид калия,
- 8) нитрат серебра,
- 16) сульфат цинка.

10. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых на аноде выделяется кислород:

- 1) фторид серебра,
- 2) хлорид меди (II),
- 4) иодид калия,
- 8) нитрат серебра,
- 16) гидроксид натрия.

11. Укажите номер или сумму условных номеров, под которыми расположены названия веществ, при электролизе водных растворов которых их массовая доля в растворе уменьшается:

- 1) нитрат серебра,
- 2) хлорид меди (II),
- 4) сульфат калия,
- 8) нитрат натрия,
- 16) фторид калия.

12. Укажите номер, под которым приведено название самого сильного окислителя:

- 1) фтор,
- 2) кислород,
- 3) концентрированная серная кислота,
- 4) электрический ток на аноде при электролизе,
- 5) электрический ток на катоде при электролизе?

13. Под каким номером указаны формулы веществ, выделяющихся на электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра:

ГЛОССАРИЙ

Абсолютная масса молекулы ($m_{\text{мол.}}$) – масса молекулы химического вещества, выраженная в единицах массы (килограммах, граммах).

Аллотропия – явление, при котором один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ. Образованные при этом простые вещества называют аллотропными модификациям.

Аморфные твердые тела – это твердые тела, не имеющие кристаллической решетки.

Амфотерные гидроксиды – это такие гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют свойства либо оснований, либо кислот.

Амфотерные оксиды – представляют собой оксиды, которые в зависимости от условий проявляют свойства как основных (в кислой среде), так и кислотных (в щелочной среде) оксидов.

Ангстрем (русское обозначение: Å; международное: Å) – устаревшая внесистемная единица измерения длины, равная 10^{-10} метр ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 100 \text{ пм}$; $10\,000 \text{ Å} = 1 \text{ мкм}$). Измерение названо в честь шведского физика и астронома Андерса Ангстрема, предложившего её в 1868 году. Ранее данная единица измерения часто использовалась в физике, поскольку 10^{-10} метр – это приблизительный диаметр орбиты электрона в невозбужденном атоме водорода. Тот же порядок имеет шаг атомной решётки в большинстве кристаллов.

Анод – электрод, на котором протекает процесс окисления.

Анодные металлические покрытия – это покрытия менее активного металла более активным, то есть имеющим меньшую величину электродного потенциала в данной среде. В случае анодного покрытия не обязательно требование его целостности.

Анодный процесс – окислительный процесс, протекающий на аноде.

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атомы входят в состав простых и сложных веществ.

Атом (совр.) – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов.

Атомная единица массы (а.е.м.) – $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . $1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ г}$.

Аэрозоль – дисперсная система, в которой твердое тело или жидкость диспергированы в газе (Т/Г или Ж/Г).

Бескислородные кислоты – кислоты, не содержащие в своем составе элемент кислород (HCl , H_2S , HCN).

Бимолекулярные реакции – реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении двух молекул.

Бинарное соединение – это соединение, состоящие из атомов двух разных элементов, вне зависимости от числа атомов каждого из них.

Валентность – это способность атомов элемента соединяться

22. При электролизе раствора сульфата меди с медными электродами масса катода увеличилась на 40 г. Какое количество электричества (в кулонах) было пропущено через раствор?

23. Чему равна масса гидроксида калия (в граммах), образующегося при пропускании через раствор калийной соли 48250 кулонов электричества?

24. Кадмий какой массы выделился на катоде, если через раствор сульфата кадмия пропустили ток силой 3,35 А в течение одного часа? Ответ округлите до целого числа и дайте в граммах.

Ω	ω	ωμεγα	омега	[o] (всегда долгое)

Таблица 3.

Название и символы некоторых химических элементов

Название	Символ	а.е.м.	Название	Символ	а.е.м.
Азот	N	14	Марганец	Mn	55
Алюминий	Al	27	Медь	Cu	64
Аргон	Ar	40	Мышьяк	As	75
Барий	Ba	137	Молибден	Mo	96
Бор	B	11	Натрий	Na	23
Бром	Br	80	Неон	Ne	20
Ванадий	V	51	Никель	Ni	59
Висмут	Bi	209	Олово	Sn	119
Водород	H	1	Платина	Pt	195
Вольфрам	W	184	Ртуть	Hg	201
Гелий	He	4	Свинец	Pb	207
Железо	Fe	56	Сера	S	32
Золото	Au	197	Серебро	Ag	108
Йод	I	127	Сурьма	Sb	122
Кадмий	Cd	112	Титан	Ti	48
Калий	K	39	Углерод	C	12
Кальций	Ca	40	Фосфор	P	31
Кислород	O	16	Фтор	F	19
Кобальт	Co	59	Хлор	Cl	35,5
Кремний	Si	28	Хром	Cr	52
Магний	Mg	24	Цинк	Zn	65
			Цезий	Cs	133

Таблица 4.

Округлённые значения относительных атомных масс**важнейших химических элементов**

Азот	N	14	Марганец	Mn	55
Алюминий	Al	27	Медь	Cu	64
Аргон	Ar	40	Мышьяк	As	75
Барий	Ba	137	Молибден	Mo	96
Бор	B	11	Натрий	Na	23
Бром	Br	80	Неон	Ne	20
Ванадий	V	51	Никель	Ni	59
Висмут	Bi	209	Олово	Sn	119
Водород	H	1	Платина	Pt	195
Вольфрам	W	184	Ртуть	Hg	201
Гелий	He	4	Свинец	Pb	207
Железо	Fe	56	Сера	S	32
Золото	Au	197	Серебро	Ag	108
Йод	I	127	Титан	Ti	48
Кадмий	Cd	112	Углерод	C	12
Калий	K	39	Фосфор	P	31
Кальций	Ca	40	Фтор	F	19
Кислород	O	16	Хлор	Cl	35,5
Кобальт	Co	59	Хром	Cr	52
Кремний	Si	28	Цинк	Zn	65
Магний	Mg	24	Цезий	Cs	133

Таблица 5.

Название некоторых кислот и образуемых ими солей

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название соли

HCl	Хлороводородная	Cl ⁻	Хлорид
HBr	(соляная)	Br ⁻	Бромид
HI	Бромоводородная	I ⁻	Йодид
HF	Йодоводородная	F ⁻	Фторид
HNO ₃	Фтороводородная	NO ₃ ⁻	Нитрат
HNO ₂	Азотная	NO ₂ ⁻	Нитрит
	Азотистая	S ²⁻	Сульфид
H ₂ S	Сероводородная	HS ⁻	Гидросульфид
H ₂ SO ₄	Серная	SO ₄ ²⁻	Сульфат
		HSO ₄ ⁻	Гидросульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	SO ₃ ²⁻	Сульфит
		HSO ₃ ⁻	Гидросульфит
H ₂ CO ₃	Угольная	CO ₃ ²⁻	Карбонат
		HCO ₃ ⁻	Гидрокарбонат (би-)
H ₂ SiO ₃	Метакремниевая	SiO ₃ ²⁻	Метасиликат
H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	PO ₄ ³⁻	Ортофосфат
		H ₂ PO ₄ ⁻	Дигидрофосфат
		HPO ₄ ²⁻	Гидрофосфат
HPO ₃	Метафосфорная	PO ₃ ⁻	Метафосфат
H ₄ P ₂ O ₇	Пирофосфорная	P ₂ O ₇ ⁴⁻	Пирофосфат
H ₂ SeO ₄	Селеновая	SeO ₄ ²⁻	Селенат
HClO	Хлорноватистая	ClO ⁻	Гипохлорит
HClO ₂	Хлористая	ClO ₂ ⁻	Хлорит
HClO ₃	Хлорноватая	ClO ₃ ⁻	Хлорат
HClO ₄	Хлорная	ClO ₄ ⁻	Перхлорат
Al ₂ O ₃	Металюминиевая	AlO ₂ ⁻	Метаалюминат
As ₂ O ₃	Метамышьяковая	AsO ₃ ⁻	Метаарсенат
H ₃ AsO ₄	Ортомышьяковая	AsO ₄ ³⁻	Ортоарсенат
As ₂ O ₅	Метамышьяковистая	AsO ₂ ⁻	Метаарсенит
H ₃ AsO ₃	Ортомышьяковистая	AsO ₃ ³⁻	Ортоарсенит
HBO ₂	Метаборная	BO ₂ ⁻	Метаборат
H ₃ BO ₃	Ортоборная	BO ₃ ³⁻	Ортоборат
H ₂ B ₄ O ₇	Тетраборная	B ₄ O ₇ ²⁻	Тетраборат
HBrO	Бромноватистая	BrO ⁻	Гипобромид
HBrO ₃	Бромноватая	BrO ₃ ⁻	Бромат
HCOOH	Муравьиная	HCOO ⁻	Формиат

Таблица 5, (продолжение).

Название некоторых кислот и образуемых ими солей

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название соли

HCN	Циановодородная	CN ⁻	Цианид
H ₂ C ₂ O ₄	Щавелевая	C ₂ O ₄ ²⁻	Оксалат
HCrO ₂	Метахромистая	CrO ₂ ⁻	Метахромит
H ₂ CrO ₄	Хромовая	CrO ₄ ²⁻	Хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	Двухромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Дихромат (бихромат)
HIO	Йодноватистая	IO ⁻	Гипойодид
HIO ₃	Йодноватая	IO ₃ ⁻	Йодат
HIO ₄	Йодная	IO ₄ ⁻	Перйодат
HMnO ₄	Марганцовая	MnO ₄ ⁻	Перманганат
H ₂ MnO ₄	Марганцовистая	MnO ₄ ²⁻	Манганат
H ₂ MoO ₄	Молибденовая	MoO ₄ ²⁻	Молибдат
HN ₃	Азотоводородная	N ₃ ⁻	Азид
H ₃ PO ₃	Фосфористая	HPO ₃ ²⁻	Фосфит
H ₃ PO ₂	Фосфорноватая	H ₂ PO ₂ ⁻	Гипофосфит
HSCN	Родановодородная	SCN ⁻	Роданид
H ₂ S ₂ O ₃	Тиосерная	S ₂ O ₃ ²⁻	Тиосульфат
H ₂ S ₂ O ₇	Двусерная (пиросерная)	S ₂ O ₇ ²⁻	Ди-пиросульфат
H ₂ S ₂ O ₈	Пироксодвусерная	S ₂ O ₈ ²⁻	Персульфат
H ₂ Se	Селеноводородная	Se ²⁻	Селенид
H ₂ SeO ₃	Селенистая	SeO ₃ ²⁻	Селенит
HVO ₃	Ванадиевая	VO ₃ ⁻	Ванадат
H ₂ WO ₄	Вольфрамовая	WO ₄ ²⁻	Вольфрамат
CH ₃ COOH	Уксусная	CH ₃ COO ⁻	Ацетат

Таблица 6.

Растворимость некоторых солей и оснований в воде

М – вещество малорастворимое (растворимость от 10^{-3} до 1 г вещества в 100 г воды);

Анион	Катион									
	$i^{+} L$	$a^{+} N$	$^{+} K$	$H_4^{+} N$	$u^{2+} C$	$g^{+} A$	$g^{2+} M$	$a^{2+} C$	$r^{2+} S$	$a^{2+} B$
Cl^{-}	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P
Br^{-}	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P
I^{-}	P	P	P	P	–	H	P	P	P	P
NO_3^{-}	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH_3COO^{-}	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	H	–	P	P	P
SO_3^{2-}	P	P	P	P	H	H	H	H	P	H
SO_4^{2-}	P	P	P	P	P	M	P	M	H	H
CO_3^{2-}	P	P	P	P	–	H	H	H	H	H
SiO_3^{2-}	P	P	P	–	–	–	H	H	H	H
CrO_4^{2-}	P	P	P	P	H	H	P	M	M	H
PO_4^{3-}	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H
OH^{-}	P	P	P	P	H	–	H	M	M	P
Анион	Катион									
	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{+2}	Cr^{3+}
Cl^{-}	P	P	P	P	M	–	P	P	P	P
Br^{-}	P	M	P	P	M	–	P	P	P	P
I^{-}	P	H	P	P	M	–	H	–	P	P
NO_3^{-}	P	P	P	–	P	P	P	P	P	P
CH_3COO^{-}	P	P	P	–	P	–	P	–	H	H
S^{2-}	H	H	–	H	H	H	H	H	H	–
SO_3^{2-}	H	H	–	–	H	H	H	–	H	H
SO_4^{2-}	P	–	P	P	H	H	P	P	P	P
CO_3^{2-}	H	–	–	–	H	H	H	–	H	–
SiO_3^{2-}	H	–	H	–	H	–	H	H	H	H
CrO_4^{2-}	H	H	–	–	H	H	H	–	–	–
PO_4^{3-}	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH^{-}	H	–	H	H	H	H	H	H	H	H

H – вещество практически нерастворимо (растворяется менее 10^{-3} г. вещества в 100 г воды);

– вещество не существует или разлагается водой.

Таблица 7.

**Степень диссоциации некоторых кислот, оснований и солей
в водных растворах (0,1 н) при 18⁰С**

Кислоты	Степень диссоциации, %	Основания, соли	Степень диссоциации, %
HCl	92	HCN	0,007
HBr	91	KOH	89
HI	90	NaOH	84
H ₂ SO ₄	90	NH ₃ ·H ₂ O	1,3
H ₃ PO ₄	58	Me ⁺ A ⁻ (KCl)	83
H ₂ SO ₃	36	Me ²⁺ A ²⁻ (K ₂ SO ₄) или	
CH ₃ COOH	20	Me ²⁺ A ₂ ⁻ (BaCl ₂)	75
H ₂ CO ₃	0,17	Me ³⁺ A ³⁻ (K ₃ PO ₄) или	
H ₂ S	0,07	Me ³⁺ A ³⁻ (AlCl ₃)	65
H ₃ BO ₃	0,01	Me ²⁺ A ²⁻ (CuSO ₄)	40

Таблица 8.

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в
водных растворах при 25⁰С**

Электролит	Кд	Электролит	Кд
Азидоводород HN ₃	$K = 2,6 \cdot 10^{-5}$	Сероводород H ₂ S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$
Азотистая кислота HNO ₂	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	Теллуристая кислота H ₂ TeO ₃	$K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$
Аммония гидроксид NH ₄ OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	Теллуrowодород H ₂ Te	$K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$
Борная кислота H ₃ BO ₃	$K = 5,8 \cdot 10^{-10}$	Угольная кислота H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Бромноватистая кислота HBrO	$K = 2,1 \cdot 10^{-9}$	Уксусная кислота H ₃ COOH	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Водорода пероксид H ₂ O ₂	$K = 2,6 \cdot 10^{-12}$	Хлорноватистая кислота HClO	$K_1 = 5 \cdot 10^{-8}$
Кремневая кислота H ₂ SiO ₃	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	Хлоруксусная кислота CH ₂ ClCOOH	$K = 1,4 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8, (продолжение).

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25⁰С**

Муравьиная кислота HCOOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$	Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Селенистая кислота H_2SeO_3	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$	Фтороводород HF	$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$
Селеноводород H_2Se	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$	Циановодород HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-10}$
Серная кислота H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$		

Таблица 9.

Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов

Электрод	$E^0_{298}, \text{В}$	Электрод	$E^0_{298}, \text{В}$	Электрод	$E^0_{298}, \text{В}$
Li^+/Li	-3,04	Zn^{2+}/Zn	-0,76	Sb^{3+}/Sb	0,20
K^+/K	-2,92	Cr^{3+}/Cr	-0,74	Bi^{3+}/Bi	0,23
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Fe^{2+}/Fe	-0,44	Cu^{2+}/Cu	0,34
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Cd^{2+}/Cd	-0,40	Co^{3+}/Co	0,40
Na^+/Na	-2,71	Co^{2+}/Co	-0,28	Cu^{1+}/Cu	0,52
La^{3+}/La	-2,37	Ni^{2+}/Ni	-0,25	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	0,79
Mg^{2+}/Mg	-2,36	Mo^{3+}/Mo	-0,20	Ag^+/Ag	0,80
Ti^{2+}/Ti	-1,75	Sn^{2+}/Sn	-0,14	Hg^{2+}/Hg	0,85
Al^{3+}/Al	-1,66	Pb^{2+}/Pb	-0,13	Pd^{2+}/Pd	0,98
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Fe^{3+}/Fe	-0,04	Pt^{2+}/Pt	1,19
Nb^{3+}/Nb	-1,1	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00	Au^{3+}/Au	1,50

Таблица 10.

Тривиальные названия некоторых индивидуальных веществ

Алюмокалиевые квасцы	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Аммонийная селитра	NH_4NO_3
Баритовая селитра	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Берлинская лазурь	$\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$
Бертолетова соль	KClO_3
Веселящий газ	N_2O
Гашеная известь	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Гипосульфит	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Глинозём	Al_2O_3
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Едкий натр	NaOH
Едкое кали	KOH
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Желтая кровяная соль	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Жженая магнезия	MgO
Известковая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Калийная (индийская) селитра	KNO_3
Инертные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Каломель	Hg_2Cl_2
Каустик	(см. едкий натр)
Каустическая сода	(см. едкий натр)
Кальцинированная сода	Na_2CO_3
Карбид кальция	CaC_2
Карборунд	SiC
Красная кровяная соль	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Кремнезём	SiO_2
Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Мусливное золото	(см. сусальное золото)
Нашатырь	NH_4Cl
Негашеная известь	CaO
Норвежская селитра	(см. известковая селитра)
Питьевая сода	NaHCO_3
Поваренная соль	NaCl
Поташ	K_2CO_3
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Растворимое стекло	Na_2SiO_3 тв.

Таблица 10, (продолжение). Тривиальные названия некоторых индивидуальных веществ	
Сернистый газ	SO_2
Сода кристаллическая	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Сулема	HgCl_2
Сусальное золото	Тонкие листочки золота (для отделки), желтые пластинки SnS_2 (муссивное золото) для мозаичных работ "под золото"
Сухой лёд	CO_2 (тв.)
Титановые белила	TiO_2 .
Турнбулева синь	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Углекислый газ	CO_2
Угарный газ	CO
Ферроцианид	(см. желтая кровяная соль)
Феррицианид	(см. красная кровяная соль)
Хромовокалиевые квасцы	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Хромпик	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, реже $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Цементит	Fe_3C
Цинковые белила	ZnO
Чилийская селитра	NaNO_3 (с примесью NaI)
Ювелирная бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Таблица 11.

Тривиальные названия некоторых смесей веществ и растворов

Баритовая вода	насыщенный водный раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Белильная известь	смесь $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Бордосская жидкость	смесь раствора медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и известкового молока (см. ниже)
Бромная вода	водный раствор брома (содержит HBrO и HBr)
Жавелевая вода	водный раствор едкого кали KOH , насыщенный хлором (содержит KCl и KClO)
Жидкое стекло	водный раствор силикатов натрия или калия
Известковая вода	насыщенный раствор гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Таблица 11, (продолжение).

Тривиальные названия некоторых смесей веществ и

Известковое молоко	суспензия твердой гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде (см. выше)
Купоросное масло	техническая концентрированная серная кислота H_2SO_4
Ляпис	смесь KNO_3 и AgNO_3
Натронная известь	смесь гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH
Нашатырный спирт	концентрированный водный раствор аммиака NH_3
Олеум	раствор SO_3 в серной кислоте (дымящая серная кислота, содержит $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$)
Плавиковая кислота	водный раствор HF
Сероводородная вода	водный раствор H_2S
Синильная кислота	водный раствор HCN
Соляная кислота	водный раствор HCl
Термит	смесь порошков Al и Fe_3O_4
Хлорная вода	водный раствор хлора (содержит HClO и HCl)
Хлорная известь	(см. белильная известь)
Царская водка	смесь концентрированных азотной HNO_3 (65–68% масс.) и соляной HCl (32–35% масс.) кислот, взятых в соотношении 1:3 по объёму (массовое соотношение, в пересчёте на чистые вещества, около 1:2)

Таблица 12.

Тривиальные названия некоторых сплавов,

(приведены названия сплавов и их примерный химический состав в %)

Алюмель	на основе Ni , содержит Al (1,8-2,5%) Mn (1,8-2,2%), Ni (0,85-2%), иногда Fe (0,5%)
Амальгамы	Hg с металлами IA, IIA, IB и IIB групп (возможно образование интерметаллидов)
Баббиты	оловянный, (%): Sn (82-84), Sb (10-12), Cu (6); оцинцовый, (%): Pb (80-82), Sb (16-18), Cu (2)
Бронзы	на основе Cu содержат Sn , Al , Be , Pb , Cr , Si и др.
Дюралюмин (дюраль)	на основе Al содержит Cu , Mg , Mn
Инвар	Fe (63%), Ni (36%), Mn (0,5%), C (0,5%)
Константан	Cu (60%), Ni (40%)
Латуни	Cu с Zn (до 50%), содержат Al , Fe , Mn , Ni , и др.

Таблица 12, (продолжение).

Тривиальные названия некоторых сплавов,
(приведены названия сплавов и их примерный химический состав в %)

Нержавеющие стали:	хромоникелевая, Cr (18), Ni (9), остальное сталь (см. ниже); хромистая, Cr (13-27%), остальное сталь
Манганин	Cu (83%), Mn (13%), Ni (4%)
Мельхиор	Cu с Ni (5-30), содержит Fe, Mn
Монель-металл	Cu с Ni (27-29%), содержит Fe, Mn
Нейзильбер	Cu с Ni (5-35) и Zn (13-45)
Никелин	Cu с Ni (25-35%), содержит Mn, Fe, Zn
Нихром	Ni (65-80%), Cr (15%), содержит Si, Al
Победит	W (~ 90%), Co (~ 10%)
Платинородий	Pt (90%), Rh (10%)
Припой	Sn (30-70), остальное Pb
Сплав Вуда	Bi (50%), Pb (25%), Sn(12,5%), Cd (12,5%)
Сталь	Fe с C (до 2%)
Типографский сплав	Pb (84%), Sb (11-12%), Sn (4-5%)
Томпак	Латунь с малым содержанием Zn (3-12%)
Хромель	На основе Ni, содержит Cr (9-10%), Co (1)
Чугун	Fe с C (>2, обычно 3-4, 5), содержит Mn, Si, S, P и др.

Таблица 13.

Названия некоторых распространенных минералов

Азурит	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
Алебастр	Мелкозернистый гипс (см. ниже)
Анатаз	TiO_2
Антимонит	Sb_2S_3
Арагонит	CaCO_3 (ромб.)
Аргентит	Ag_2S_3
Аурипигмент	As_2S_3
Барит	BaSO_4
Боксит	$\text{AlO}(\text{OH})$, иногда $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Брукит	TiO_2
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Висмутин	Bi_2S_3
Витерит	BaCO_3
Вюртцит	ZnS (гекс.)
Галенит	PbS

Таблица 13, (продолжение).

Названия некоторых распространенных минералов

Галит	NaCl
Галмей (благородный)	ZnCO ₃
Гематит	Fe ₂ O ₃
Гётит	FeO(OH)
Гипс	CaSO ₄ ·H ₂ O
Глет	PbO (тетр.)
Горный хрусталь	Прозрачный кварц (см. ниже)
Графит	C (гекс.)
Гранокит	CdS
Доломит	CaMg (CO ₃) ₂
Железный колчедан	(см. пирит)
Каинит	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O
Каломель	Hg ₂ Cl ₂
Кальцит	CaCO ₃ (гекс.)
Каменная соль	(см. галит)
Карналлит	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O (содержит Rb ⁺)
Касситерит	SnO ₂
Кварц	SiO ₂ (триг., гекс.)
Киноварь	HgS
Корунд	Al ₂ O ₃
Красный железняк	(см. гематит)
Куприт	Cu ₂ O
Магнезит	MgCO ₃
Магнетит (магнитный железняк)	(Fe ^{II} , Fe ^{III}) O ₄ или Fe ₃ O ₄ .
Малахит	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
Миннум	(см. сурик)
Мирабилит	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
Молибденит	MoS ₂
Нитрокалит	KNO ₃
Нитрокальцит	Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O
Нитронатрит	NaNO ₃ (содержит NaJO ₃)
Оловянный камень	(см. касситерит)
Опал	SiO ₂ ·nH ₂ O
Пирит	FeS ₂
Пирролюзит	MnO ₂
Плавиновый шпат	(см. флюорит)
Рутил	TiO ₂ (тетр.)
Серный колчедан	(см. пирит)
Сидерит	FeCO ₃
Сильвинит	KCl

Таблица 13, (продолжение).	
Названия некоторых распространенных минералов	
Стронцианит	SrCO_3
Сурик	$(\text{Pb}_2^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{IV}}) \text{O}_4$ или Pb_3O_4
Тяжелый шпат	(см. барит)
Флюорит	CaF_2
Целестин	SrSO_4
Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Яшма	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таблица 14 (а).
Относительная электроотрицательность некоторых элементов

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,1	
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,3	S 2,6	Cl 2,83	
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,2	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,6	Fe Co Ni 1,6 1,7 1,75
Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,2	Se 2,48	Br 2,74	
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 2,2	Tc 1,36	Ru Rh Pd 2,3 2,2 2,2
Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	
Cs 0,86	Ba 0,9	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 2,3	Re 1,46	Os Ir Pt 1,51,6 1,4
Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po	At	
Fr 0,86	Ra 1,91	Ac 1,00					

Таблица 14 (в).

Относительная электроотрицательность некоторых Элементов

Группа	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Период																		
1	H 2,20																	He 4,5
2	Li 0,99	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne 4,4
3	Na 0,98	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar 4,3
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,60
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Лантаноиды	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27		
Актиноиды	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,291		

металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей.

Гетерогенная (многофазная) система – система, состоящая из нескольких фаз.

Гетерогенные реакции – реакции, в которых взаимодействующие вещества находятся в различных фазах. Такие реакции протекают на границе раздела фаз.

Гетерогенный катализ – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. В этом случае каталитический процесс протекает на поверхности раздела фаз.

Гибридизация атомных орбиталей – это явление, при котором из двух или большего числа атомных орбиталей различных энергий и различной формы образуется такое же число видоизмененных орбиталей, обладающих одинаковой энергией.

Гидроксиды – продукты взаимодействия оксидов с водой.

Гидролиз – процесс взаимодействия вещества с водой, в результате которого нарушается ионное равновесие процесса диссоциации воды и меняется реакция среды.

Главное квантовое число (n) – число, определяющее общий запас энергии электрона для данной орбитали (энергетического уровня). Может принимать любые целые положительные значения, начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots \infty$).

Гомогенная (однофазная) система – система, состоящая из одной фазы.

Гомогенные реакции – реакции, в которых взаимодействующие вещества находятся в одной фазе.

Гомогенный катализ – катализатор образует с реагирующими веществами гомогенную систему, например, газовую смесь.

Двойные соли – сложные вещества, которые можно представить как продукты полной нейтрализации одной многоосновной кислоты двумя разными основаниями или одного многокислотного основания одной кислотой, например, $KAl(SO_4)_2$.

Деполаризация – снижение поляризации электродов при работе химических источников тока или при электролизе под влиянием деполаризаторов – веществ, вводимых в электролит или в состав электродов. В качестве деполаризаторов при коррозии металлов выступают ионы водорода (водородная деполаризация) или кислород (кислородная деполаризация).

Дисперсная система – гетерогенная система, состоящая из множества раздробленных частиц какого-либо тела (дисперсная фаза), находящихся в однородной среде (дисперсионная среда).

Закон Авогадро – в равных объемах любых газов и паров при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул.

Закон Вант-Гоффа – для растворов неэлектролитов невысоких

концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением: $\pi = CRT$, где: π – осмотическое давление раствора, кПа; C – его молярная концентрация (молярность), моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура раствора.

Закон Гесса – тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Закон действующих масс – скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Закон кратных отношений – если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон постоянства состава – всякое чистое вещество молекулярной структуры, независимо от способов его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.

Закон простых объемных отношений – объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.

Закон разбавления Освальда – показывает связь между степенью диссоциации слабого электролита (α) и его константой диссоциации (K). Для очень слабых электролитов: $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$, где C – молярная концентрация раствора, таким образом, при увеличении концентрации электролита степень диссоциации уменьшается, при уменьшении – возрастает.

Закон Рауля – относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.

Закон сохранения массы веществ – общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе веществ, получающихся в результате реакции.

Закон сохранения материи – материя вечна, она не исчезает и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую.

Закон Фарадея – масса веществ (m), образующихся на электродах в процессе электролиза, прямо пропорциональна прошедшему через раствор количеству электричества (Q).

Закон эквивалентов для растворов – для растворов, реагирующих между собой веществ произведение нормальной концентрации одного раствора на его объем равно произведению нормальной концентрации другого раствора на его объем: $C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$.

Закрытые системы — системы, которые не могут обмениваться с окружающей средой веществом, но могут обмениваться энергией.

Изобары — Атомы различных химических элементов, отличающиеся величиной заряда ядра (Z), но характеризующиеся одинаковым значением массового числа (A).

Изолированные системы — системы, которые не могут обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Изотопы — атомы одного и того же химического элемента, имеющие одинаковое число протонов (N_p), то есть имеющие один и тот же заряд ядра (Z), но отличающиеся числом нейтронов (N_n), а следовательно, и значением массовых чисел (A).

Ингибиторы — специальные вещества, добавляемые в реакционную среду с целью резкого замедления протекания нежелательных химических процессов.

Индикаторы (кислотно — основные) — вещества, меняющие свою окраску в зависимости от реакции среды.

Ионная связь — осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Образуется между атомами, характеризующимися большой разницей в величинах электроотрицательностей. Рассматривается как крайний случай ковалентной полярной связи.

Ионы — заряженные частицы, представляющие собой атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов или, наоборот, присоединившие к себе лишние электроны.

Истинный раствор — однородная смесь двух или большего числа веществ (компонентов), которые равномерно распределены в растворе в виде отдельных атомов, ионов и молекул.

Катализ — влияние, оказываемое катализаторами на химические реакции.

Катализаторы — вещества, которые повышают скорость химической реакции. Они вступают во взаимодействие с реагентами с образованием промежуточного химического соединения и освобождаются в конце реакции.

Каталитические яды — посторонние примеси в реакционной смеси, приводящие к частичной или полной потере активности катализатора.

Катод — электрод, на котором протекает процесс восстановления.

Катодная защита — это электрохимическая защита металлов от коррозии, основанная на наложении от внешнего источника тока (станция катодной защиты) отрицательного потенциала на защищаемую деталь. При этом на всем защищаемом изделии протекают безопасные катодные процессы.

Катодные металлические покрытия — это покрытия, при которых покрывающий металл имеет более положительный электродный потенциал, чем металл защищаемого изделия. Примером подобного покрытия может

быть сталь, покрытая оловом или медью. Такое покрытие защищает основной металл только до момента его нарушения.

Катодный процесс – процесс восстановления, протекающий на катоде.

Кинетическое уравнение реакции – уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Кислая среда – среда характеризующаяся величиной водородного показателя $pH < 7$.

Кислородосодержащие кислоты (оксикислоты) – кислоты, в состав которых входит элемент кислород (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4).

Кислотность оснований – определяется количеством гидроксильных групп, которые могут быть замещены на кислотные остатки.

Кислотными оксидами (ангидридами кислот) – называются такие оксиды, которым в качестве гидратов соответствуют кислоты.

Кислоты (по Аррениусу) – это сложные вещества, диссоциирующие в водном растворе (или расплаве) на положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка.

Кислые соли (гидросоли) – представляют собой продукты неполного замещения атомов водорода, определяющих основность кислоты, атомами металла.

Ковалентная неполярная связь – связь, образуемая электронным облаком, симметрично расположенным относительно ядер обоих атомов. Имеет место при объединении в молекулу атомов с одинаковой величиной электроотрицательности.

Ковалентная полярная связь – связь, возникающая при объединении в молекулу атомов с различной величиной электроотрицательности. В этом случае общее электронное облако смещено к более электроотрицательному атому.

Ковалентная связь – это связь, возникающая за счет перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов (образования общих электронных пар возникающих при объединении валентных электронов разных атомов).

Коллигативные свойства растворов – общие свойства растворов, которые не зависят от природы растворяемого вещества, а определяются только количеством растворенного вещества в растворе.

Константа воды (ионное произведение воды) (K_w) – величина представляющая собой произведение концентраций ионов водорода и гидроксид – ионов в водном растворе. Она является постоянной величиной для любого водного раствора и равна при $22^\circ C$ $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

Константа гидролиза ($K_{гидр.}$) – константа равновесия процесса гидролиза.

Константа диссоциации ($K_{дисс.}$) – константа равновесия процесса диссоциации.

Концентрированный раствор – раствор, содержащий относительно большое количество растворенного вещества.

Коррозия металлов – процесс разрушения металлов под действием окружающей среды, вследствие протекания окислительно–восстановительных реакций.

Коэффициент растворимости – число единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя.

Кристаллизация – процесс образования кристаллов из раствора или газовой фазы.

Кристаллические твердые тела – это твердые тела, для которых характерно строго упорядоченное расположение частиц, приводящее к образованию периодически повторяющейся в пространстве структуры – кристаллической решетки.

Лимитирующая стадия химического процесса – самая медленная стадия химического процесса.

Магнитное квантовое число (m) – определяет ориентацию орбитали во внешнем магнитном поле. Может принимать целочисленные значения в диапазоне от -1 до 1 , включая 0 ($m = -1 \dots 0 \dots 1$).

Массовая доля растворенного вещества – отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора. Величина безразмерная или выражается в %.

Массовая концентрация – отношение массы растворенного вещества к объему раствора. Размерность – г/литр, г/см³, кг/м³ и др.

Массовое число атома – сумма масс протонов и нейтронов в ядре атома. $A = N_p + N_n$.

Материя – это философская категория, обозначающая объективную реальность, существующую независимо от человеческого сознания.

Межмолекулярное дисперсионное взаимодействие – взаимодействие между неполярными молекулами. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Межмолекулярное индукционное взаимодействие – взаимодействие полярной и неполярной молекул. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются, и неполярная молекула становится полярной. Молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две изначально полярные молекулы.

Межмолекулярное ориентационное взаимодействие – взаимодействие между двумя полярными молекулами, в которых центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCl, H₂O, NH₃. При этом молекулы ориентируются таким образом, чтобы рядом

находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.

Металлическая связь — это химическая связь, при которой валентные электроны принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла, причем эти электроны способны относительно свободно перемещаться в кристалле металла.

Многокислотные основания — основания, образованные от поливалентных металлов.

Молекула — наименьшая частица химического вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

Моль — это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц данного вещества (молекул, атомов, ионов и др.), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода ^{12}C .

Молярная доля растворенного вещества — отношение количества растворенного вещества (в молях) к сумме количеств всех веществ, составляющих раствор. Величина безразмерная или выражается в %.

Моляльность — отношение количества растворенного вещества в молях к массе растворителя в килограммах. Размерность — моль/кг растворителя.

Молярная концентрация — отношение количества растворенного вещества в молях к объему раствора в литрах. Размерность — моль/литр.

Молярная концентрация эквивалента — (нормальная концентрация) — отношение количества молей эквивалентов растворенного вещества к объему раствора в литрах. Размерность — моль-экв/литр.

Молярная масса (M) — масса вещества, взятого в количестве 1 моль. Размерность молярной массы — г/моль.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{экв}}$) — масса 1 моль эквивалентов вещества.

Молярный объем ($V_{\text{мол}}$) — объем одного моля газообразного вещества. При нормальных условиях $V_{\text{мол}} = 22,4$ л/моль.

Мономолекулярные реакции — реакции, в которых элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы.

Насыщенный раствор — раствор, в котором растворимое вещество более не растворяется. Масса растворенного вещества соответствует коэффициенту растворимости. В насыщенном растворе наступает состояние динамического равновесия прямого процесса растворения и обратного процесса кристаллизации и скорость кристаллизации становится равной скорости растворения.

Нейтральная среда — среда, характеризующаяся величиной водородного показателя $\text{pH} = 7$.

Нейтрон (^1_0n) — электронейтральная микрочастица, входящая в состав ядра атома. Его масса, как и масса протона, близка к 1 а.е.м.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором содержится растворенного вещества меньше, чем может раствориться при данных

условиях. Масса растворенного вещества меньше коэффициента растворимости.

Необратимые реакции – реакции, протекающие при данных условиях практически в одном направлении (обозначают знаком $\rightarrow$).

Несолеобразующие (безразличные) оксиды – небольшая группа оксидов, которые не вступают в химические реакции с образованием солей.

Неэлектролиты – вещества, растворы или расплавы которых электрический ток не проводят.

Нормальные условия – соответствуют температуре 0°C , или 273K , и давлению $1\text{ атм} = 101325\text{ Па} = 760\text{ мм рт.ст.}$

Нуклоны (от лат. nucleus – ядро, зерно, косточка) – собирательное название протонов и нейтронов – основных частиц, образующих атомные ядра.

Обратимые реакции – реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (обозначают знаком $\rightleftharpoons$).

Обратный осмос – процесс, при котором с помощью давления принуждают растворитель проходить через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, то есть в обратном для осмоса направлении. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает растворённые в нём вещества.

Объемная доля растворенного вещества – отношение объема растворенного вещества к объему всего раствора. Величина безразмерная или выражается в процентах (%).

Однокислотные основания – основания, образованные от одновалентных металлов.

Окислитель – вещество, которое принимает электроны и при этом восстанавливается (степень окисления элемента понижается).

Окислительно-восстановительная двойственность – способность вещества в одних реакциях выполнять функцию окислителя, а в других реакциях – функцию восстановителя.

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул реагирующих веществ.

Оксидами – называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород со степенью окисления –2.

Орбиталь – область пространства вокруг ядра, в которой нахождение электрона наиболее вероятно.

Орбитальное (побочное) квантовое число (ℓ) – характеризует форму орбитали. Может принимать целые значения от 0 до $(n - 1)$. Атомные орбитали принято называть по буквенному обозначению их орбитального числа:

Значение орбитального квантового числа	0	1	2	3	4

Буквенное обозначение s p d f g

Органические соединения – это углеводороды и их разнообразные производные.

Осмоз – явление, связанное с односторонним переносом растворителя через полупроницаемую мембрану.

Осмотическое давление – давление, возникающее в результате осмотического переноса растворителя через полупроницаемую мембрану.

Основаниями (по Аррениусу) – называются химические вещества, распадающиеся (диссоциирующие) в водном растворе (или в расплаве) на положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы гидроксила.

Основность кислот – число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли. Кислоты бывают: одноосновные (HCl), двухосновные (H_2S), трехосновные (H_3PO_4).

Основные соли (гидроксоли) – можно рассматривать как продукт неполного замещения гидроксильных групп основания или амфотерного гидроксида на кислотные остатки.

Открытые системы – системы, которые могут обмениваться с окружающей средой и веществом и энергией (импульсом).

Относительная атомная масса (A_r) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы. Она показывает, во сколько раз масса данного атома больше $1/12$ части массы атома углерода изотопа ^{12}C .

Относительная молекулярная масса (M_r) (или просто молекулярная масса) – масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

Относительная плотность газов – отношение масс одинаковых объемов двух разных газов, взятых при одинаковых условиях.

Перенасыщенный раствор – раствор, в котором содержится растворенного вещества больше, чем может раствориться при данных условиях. Масса растворенного вещества превышает коэффициент растворимости.

Переходное состояние (активированный комплекс) – это состояние химической системы, являющееся промежуточным между исходными веществами (реагентами) и продуктами реакции. В этом состоянии происходит разрыв старых химических связей и образования новых химических связей. Далее активированный комплекс превращается в продукты реакции.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева – графическое изображение периодического закона Д.И. Менделеева.

Периодический закон Д.И. Менделеева – свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов в периодической зависимости от величины атомных весов элементов. Современная формулировка: свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов и строения их электронных оболочек.

Полупроницаемая мембрана – перегородка, имеющая отверстия такого диаметра, что через нее могут проникать молекулы растворителя (воды), но не могут проникать гидратированные частицы растворенного вещества.

Поляризация электродов – явление изменения потенциалов электродов при прохождении тока в цепи гальванического элемента. Потенциал анода может становиться менее отрицательным (анодная поляризация), а потенциал катода менее положительным (катодная поляризация). Поляризация электродов приводит к снижению величины ЭДС гальванического элемента.

Правила Клечковского. – *Первое правило:* при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы. *Второе правило:* при одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n .

Правило Вант-Гоффа – при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает, примерно, в 2 – 4 раза:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Правило Гунда – устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммы спиновых квантовых чисел максимально.

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, например, изменить температуру, давление или концентрации реагентов, то равновесие сместится в направлении той реакции, которая ослабляет оказываемое воздействие.

Принцип Паули – в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Продукты реакции – вещества, образующиеся в конце процесса химического превращения. В обратимых процессах продукты прямой реакции являются реагентами обратной реакции.

Произведение растворимости (ПР) – произведение концентраций ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов в насыщенном растворе малорастворимого электролита.

Промоторы (активаторы) – это вещества, повышающие активность катализатора.

Простое вещество – это вещество, состоящее из атомов одного химического элемента.

Протон (${}^1_1\text{p}$) – положительно заряженная микрочастица с зарядом $+1,6 \cdot 10^{-19}$ К, условно принятым за единицу положительного заряда и массой, близкой к 1 а.е.м.

Процесс окисления – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; при этом степень окисления увеличивается, а вещество является восстановителем.

Разбавленный раствор – это раствор, в котором содержание растворенного вещества мало по сравнению с массой растворителя.

Реагенты (исходные вещества) – вещества, вступающие в процесс химического взаимодействия.

Реакции внутримолекулярного окисления–восстановления – реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы и представлены либо разными элементами, либо одним элементом, но с разными степенями окисления.

Реакции межмолекулярного окисления – восстановления – окислительно – восстановительные реакции, окислитель и восстановитель в которых представлены молекулами разных веществ.

Реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования) – реакции, при протекании которых один и тот же элемент с одной и той же степенью окисления сам и повышает, и понижает свою степень окисления.

Реакция замещения – химическая реакция, при которой один элемент заменяет другой в соединении: $AB + C \rightarrow AC + B$.

Реакция обмена – химическая реакция типа: $AB + CD \rightarrow AC + BD$.

Реакция разложения – химическая реакция, при которой из одного сложного вещества образуются более простые: $AB \rightarrow A + B$.

Реакция соединения – химическая реакция, при которой в результате взаимодействия между двумя или более веществами образуется одно вещество, более сложное по составу: $A + B \rightarrow AB$.

Сильные электролиты – электролиты, диссоциирующие в водных растворах практически полностью.

Система – это тело или совокупность тел, обособленных от окружающей среды физическими или мысленными границами.

Скорость реакции – это величина, характеризующаяся числом элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема (гомогенные реакции) или на единицу поверхности (гетерогенные реакции). Для гомогенных реакций скорость можно рассматривать как изменение молярной концентрации одного из веществ в единицу времени.

Слабые электролиты – электролиты, диссоциирующие в водных растворах только частично. В растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и образующимися при диссоциации ионами.

Сложное вещество – это вещество, состоящее из атомов различных химических элементов.

Солеобразующими оксидами – называют такие оксиды, которые в результате химических реакций способны образовывать соли.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Соли – это сложные вещества, диссоциирующие в водном растворе (или расплаве) на положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка.

Спиновое квантовое число (s) – показывает, какое из двух возможных (разрешенных) состояний занимает электрон на данной орбитали.

Средние соли – продукты полной нейтрализации кислоты основанием.

Стандартная энтальпия образования вещества (ΔH^0_{298}) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К).

Стандартная энтальпия сгорания (теплота сгорания) ($\Delta H^0_{\text{сгор}}$) – это теплота, выделяющаяся при сгорании 1 моль вещества в кислороде при стандартных условиях с образованием оксида элемента в высшей степени окисления. Теплоты сгорания негорючих веществ равны нулю.

Стандартный водородный электрод – водородный электрод работающий при стандартных условиях ($[H^+] = 1$ моль/литр, $T = 298^\circ\text{C}$, $P = 101,3$ кПа.) Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю. $E^0(2H^+/H_2^0) = 0$.

Стандартный электродный потенциал металла (E^0) – потенциал металла в растворе собственной соли при стандартных условиях и измеренный относительно стандартного водородного электрода.

Степень гидролиза (β) – отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу (N) к общему числу молекул в растворе (N_0).

Степень диссоциации (α) – отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N) к общему числу молекул в растворе (N_0).

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, возникающий исходя из предположения, что электроны не смещены, а полностью отданы атому более электроотрицательного элемента.

Степень окисления – это условный заряд, который приобретает атом, соединяясь с другими атомами (см. далее).

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются количественные, массовые или объемные отношения между реагирующими веществами.

Суспензия – дисперсная система, представляющая из себя твердые частицы, равномерно распределенные в жидкости (Т/Ж).

Тепловой эффект реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции.

Термическая диссоциация – процесс распада вещества на ионы под действием температуры.

Термохимическое уравнение — это уравнение химической реакции, в котором указаны агрегатные состояния реагирующих веществ и продуктов реакции и изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции.

Уравнение химической реакции — это описание химической реакции с помощью химических формул.

Фаза — часть системы, отличающаяся по своим физическим и химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела.

Фактор эквивалентности вещества (f) — число, показывающее, какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону водорода H^+ в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Ферменты — биохимические катализаторы, ускоряющие биохимические реакции в растительных и животных организмах.

Физические процессы — это процессы, в результате которых химическая природа вещества не меняется.

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также их зависимость от различных факторов.

Химическая коррозия — это вид коррозионного разрушения металла, связанный с взаимодействием металла и коррозионной среды, при котором процесс окисления металла и восстановление окислителя коррозионной среды происходят в одном акте при их непосредственном контакте.

Химическая связь — состояние взаимодействующих атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков их валентных электронов и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

Химические явления (процессы) — это процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие вещества.

Химический эквивалент элемента — реальная или условная частица, которая может присоединять, замещать, высвобождать или каким-либо другим образом быть равноценна одному иону водорода H^+ в ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Химический элемент — каждый отдельный вид атомов, характеризующийся определенным положительным зарядом ядра.

Химическое равновесие — состояние системы, при котором концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции перестают изменяться. Характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Химия — это естественная наука, которая изучает состав, строение, свойства и взаимные превращения веществ, а также явления, сопровождающие эти превращения.

Число Авогадро (обозначается N_A) — число структурных единиц (молекул или атомов) в 1 моле вещества, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Число Фарадея (F) – заряд одного моля электронов. $F = 96500$ Кл/моль. При прохождении через раствор или расплав электролита 1 фарадея электричества на катоде восстанавливается, а на аноде окисляется 1 моль однозарядных ионов, $1/2$ моля двухзарядных ионов или $1/3$ моля трехзарядных ионов.

Чистые или индивидуальные вещества – вещества, состоящие из частиц одного вида (содержащие одинаковые структурные единицы).

Щелочи – основания, растворимые в воде.

Щелочная среда – среда характеризующаяся величиной водородного показателя $pH > 7$.

Эквивалент сложного вещества – такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

Экзотермическая реакция – это реакция, протекающая с выделением теплоты в окружающую среду и сопровождающаяся уменьшением энтальпии системы ($\Delta H < 0$).

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) – разность между потенциалами анода и катода гальванического элемента.

Электродный потенциал металла – это потенциал металла, возникающий на его поверхности при погружении его в какой – либо раствор.

Электролизом – называется совокупность процессов, сопровождающих прохождение электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

Электролитическая диссоциация – процесс распада вещества в растворе на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Электронный газ – это электроны, связывающие атомы в кристаллической решетке металлов и способные к перемещению в кристалле металла.

Электроотрицательность – величина характеризующая способность атома смещать на себя электронную плотность от других атомов при образовании химической связи.

Электрохимическая коррозия – коррозия металла при контакте с окружающей средой, способной проводить электрический ток. При этом процессы окисления металла и восстановления окислительного компонента коррозионной среды разделены в пространстве (или во времени). Окисление происходит на анодных участках поверхности металла, а восстановление – на катодных участках поверхности металла.

Электрохимический ряд активности металлов (ряд напряжений, ряд стандартных электродных потенциалов) – последовательность, в соответствии с которой металлы расположены в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов (E^0). Положение металла в ряду

характеризует его сравнительную активность в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах.

Электрохимический эквивалент (k) – масса вещества, выделяющегося на электроде при прохождении через раствор 1 Кл электричества. Рассчитывается как частное от деления молярной массы эквивалента на число Фарадея. Размерность – [г/Кл].

Элементарная реакция – единичный акт образования или разрыва химической связи. Совокупность элементарных реакций, из которых складывается химическая реакция, определяет механизм химической реакции.

Эмульсия – дисперсная система, в которой одна жидкость раздроблена в другой, не растворяющей ее жидкости (Ж/Ж).

Эндотермическая реакция – это реакция, протекающая с поглощением теплоты из окружающей среды и приводящая к росту энтальпии (теплосодержания системы) ($\Delta H > 0$).

Энергия активации (E_a) – энергия, необходимая для увеличения средней энергии молекул реагирующих веществ до энергии, при которой каждое столкновение реагирующих частиц будет эффективным, то есть приводить к химическому взаимодействию.

Энергия Гиббса (G) – функция состояния системы, определяемая разницей между изменением энтальпии (ΔH) и произведением изменения энтропии (ΔS) на термодинамическую температуру (T): $\Delta G = \Delta H - \Delta TS$.

Энергия ионизации (I) – энергия, необходимая для отрыва электрона от атома превращением последнего в положительно заряженный ион.

Энергия сродства электрону (сродство к электрону) (E) – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к электронейтральному атому.

Энтальпия – однозначная функция состояния термодинамической системы при независимых параметрах энтропии S и давления p , связана с внутренней энергией U соотношением $H = U + pV$, где V – объем системы. Часто энтальпию вещества называют его «теплосодержанием».

Энтропия (S) – однозначная функция состояния термодинамической системы. Изменение энтропии (ΔS) в равновесном процессе равно отношению количества теплоты (ΔQ), сообщенного в системе или отведенного от нее, к термодинамической температуре (T) системы. Часто энтропию вещества называют его «мерой беспорядка» в системе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Справочные материалы

Таблица 1.

Фундаментальные физические и физико – химические постоянные

Атомная единица массы, а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса покоя нейтрона $m_n = 1,68 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса покоя протона $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса покоя электрона $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Молярный объем идеального газа:

при нормальных физических условиях

$$V_{\text{мол.}} = 2,241 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} = 22,4 \text{ л /моль}$$

при стандартных условиях физических условиях

$$V_{\text{мол.}}^0 = 2,447 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} = 24,5 \text{ л/моль.}$$

Постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Постоянная Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

Радиус Бора $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м.

Скорость света $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с.

Молярная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(К·моль).

Постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Элементарный электрический заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Нормальные физические условия:

$T = 273,1115 \text{ K } (0^{\circ}\text{C}),$

$P = 101,3 \text{ кПа } (760 \text{ мм рт. ст.}, 1,033 \text{ кг/см}^2).$

Стандартные условия:

$T_0 = 298,15 \text{ K } (25^{\circ}\text{C}),$

$P_0 = 101,3 \text{ кПа } (760 \text{ мм рт. ст.}, 1,033 \text{ кг/см}^2).$

Таблица 2.

Греческий алфавит

Прописные	Строчные	Название		Произношение
Α	α	αλφα	альфа	[a] (краткое или долгое)
Β	β	βητα	бета	[б]
Γ	γ	γαμμα	гамма	[г]
Δ	δ	δελτα	дельта	[д]
Ε	ε	επιλον	эпсилон	[e] (всегда краткое)
Ζ	ζ	ζητα	дзета	[дз]
Η	η	ητα	эта	[e] (всегда долгое)
Θ	θ	θητα	тета	[т]
Ι	ι	ιωτα	иота	[и] (краткое или долгое)
Κ	κ	καппα	каппа	[к]
Λ	λ	λαμβδα	ламбда	[л] (... как латинское l)
Μ	μ	μυ	ми	[м]
Ν	ν	νυ	ни	[н]
Ξ	ξ	ξι	кси	[кс]
Ο	ο	ο μιχρονο	микрон	[o] (всегда краткое)
Π	π	πι	пи	[п]
Ρ	ρ	ρω	ро	[р]
Σ	σ	σιγμα	сигма	[с]
Τ	τ	ταυ	тау	[т]
Υ	υ	υπιλον	ипсилон	[и] французское или [й]
Φ	φ	φι	фи	[ф]
Χ	χ	χι	хи	[х]
Ψ	ψ	ψι	пси	[пс]

Таблица 15.

**Произведения растворимости некоторых малорастворимых
электролитов при 25⁰С**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	Ni(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
BaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	Pb(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	Mg(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-5}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбальченко В.С. Основы общей химии. Учебное пособие.–М: Издательский центр РГУ нефти и газа имени Губкина. 2011, 2014.– 448с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебник.–М: Юрайт. 2015.–900с.
3. Хомченко И.Г. Общая химия. Учебное пособие.–М: РИА Новая волна. 2014.–463с.
4. Князев Д.А., Смарикин С.Н. Неорганическая химия. Базовый курс. Учебник.–М: Юрайт.–2014.–592с.
5. Блинов Л.Н., Перфилова И.Л., Юмашева Л.В., Чувиляев Р.Г. Справочник по химии. Учебное пособие.–М: Проспект. 2015.–156с.
6. Варавва Н.Э. Химия в схемах, терминах, таблицах. Пособие.–Р на Д: Феникс. 2015.– 96с.
7. Резяпкин В.И. Химия. Интенсивный курс подготовки к тестированию и экзамену.– М: Тетралит.2014.–320с.
8. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. Учебное пособие.–М: Юрайт.2014.–1344с.
9. Интернет ресурсы.

Таблица 17, (продолжение).

**Стандартные значения термодинамических функций
некоторых веществ при 298 К.**

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , Дж/моль·К
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca(к)	0	41,6	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (к)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (к)	-431,8	105,0	-368,6
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-989,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж)	251,0	-	-
Cr (к)	0	23,6	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (к)	0	33,2	0
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
Fe (к)	0	27,2	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
FeS (к)	-100,0	6063,0	
H ₂ (г)	0	130,5	0
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl(г)	-92,3	186,8	-95,2
HF(г)	-270,7	178,7	-272,8
KClO ₃ (к)	-391,2	143,0	289,9
Mg (к)	0	32,7	0
NH ₃ (ж)	294,0	328,0	238,8
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N ₂ (к)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₂ (к)	-256,0		
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	151,0	-183,8
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5

Для заметок

Таблица 15.

Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25⁰С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	Ni(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
BaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	Pb(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	Mg(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-5}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбальченко В.С. Основы общей химии. Учебное пособие.—М: Издательский центр РГУ нефти и газа имени Губкина. 2011, 2014.— 448с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебник.—М: Юрайт. 2015.—900с.
3. Хомченко И.Г. Общая химия. Учебное пособие.—М: РИА Новая волна. 2014.—463с.
4. Князев Д.А., Смартыгин С.Н. Неорганическая химия. Базовый курс. Учебник.—М: Юрайт.—2014.—592с.
5. Блинов Л.Н., Перфилова И.Л., Юмашева Л.В., Чувиляев Р.Г. Справочник по химии. Учебное пособие.—М: Проспект. 2015.—156с.
6. Варавва Н.Э. Химия в схемах, терминах, таблицах. Пособие.—Р на Д: Феникс. 2015.— 96с.
7. Резяпкин В.И. Химия. Интенсивный курс подготовки к тестированию и экзамену.— М: Тетралит.2014.—320с.
8. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. Учебное пособие.—М: Юрайт.2014.—1344с.
9. Интернет ресурсы.

Таблица 17, (продолжение).

**Стандартные значения термодинамических функций
некоторых веществ при 298 К.**

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , Дж/моль·К
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca(к)	0	41,6	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (к)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (к)	-431,8	105,0	-368,6
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-989,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж)	251,0	-	-
Cr (к)	0	23,6	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (к)	0	33,2	0
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
Fe (к)	0	27,2	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
FeS (к)	-100,0	6063,0	
H ₂ (г)	0	130,5	0
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
KClO ₃ (к)	-391,2	143,0	289,9
Mg (к)	0	32,7	0
NH ₃ (ж)	294,0	328,0	238,8
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N ₂ (к)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₂ (к)	-256,0		
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	151,0	-183,8
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₁ (г)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5