

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал, М. Б. Степанов

ХИМИЯ

ЗАДАЧНИК

Под общей редакцией Г. Н. Фадеева



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

biblio-online.ru

**Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев,
В. Н. Шаповал, М. Б. Степанов**

ХИМИЯ

ЗАДАЧНИК

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Под общей редакцией Г. Н. Фадеева

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
среднего профессионального образования в качестве
учебного пособия для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 54(075.32)

ББК 24я723

Л33

Авторы:

Лебедев Юрий Александрович — доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ имени Н. Э. Баумана;

Фадеев Герман Николаевич — профессор, доктор педагогических наук, кандидат химических наук, академик РАЕ, профессор кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ имени Н. Э. Баумана;

Голубев Александр Михайлович — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии факультета фундаментальных наук МГТУ имени Н. Э. Баумана, академик РАЕ;

Шаповал Валентин Николаевич — доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ имени Н. Э. Баумана;

Степанов Михаил Борисович — кандидат химических наук, доцент кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ имени Н. Э. Баумана.

Рецензенты:

Кузьменко Н. Е. — доктор физико-математических наук, профессор, заместитель декана химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по учебной работе;

Оржековский П. А. — доктор педагогических наук, профессор, заведующий кафедрой обучения химии Московского института открытого образования.

Лебедев, Ю. А.

Л33

Химия. Задачник : учеб. пособие для СПО / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 238 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-7786-8

Материал задачника подобран с учетом базовой подготовки читателя, чтобы помочь выработать и закрепить умения в области химии студентам нехимических специальностей. В пособии изложены наиболее рациональные способы решения задач по химии. В задачник включены разделы, посвященные основам органической химии и экологии. Задачник представляет единый учебный комплект с учебником «Химия» авторов Ю. А. Лебедева, Г. Н. Фадеева, А. М. Голубева, В. Н. Шаповала (2-е изд. М. : Юрайт, 2016) и содержит решения заданий разного уровня сложности, приведенных в конце каждой главы этого учебника.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования не только технических, но и естественнонаучных направлений педагогических, сельскохозяйственных, ветеринарных и других учебных заведений.

УДК 54(075.32)

ББК 24я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-9916-7786-8

© Коллектив авторов, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

Предисловие	6
Введение	8

Раздел I

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА, ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вводная глава. Из курса химии средней школы	13
Основные понятия	13
Примеры решения задач	15
Задачи для самостоятельного решения	19
Глава 1. Вещество и его строение	21
Основные понятия	21
Примеры решения задач	22
Задачи для самостоятельного решения	24
Глава 2. Химическая связь	26
Основные понятия	26
Примеры решения задач	29
Задачи для самостоятельного решения	32
Глава 3. Строение вещества в конденсированном состоянии	34
Основные понятия	34
Примеры решения задач	36
Задачи для самостоятельного решения	39
Глава 4. Периодический закон Д. И. Менделеева и периодическая таблица химических элементов	40
Основные понятия	40
Примеры решения задач	44
Задачи для самостоятельного решения	45
Глава 5. Положение в периодической таблице и общие свойства металлов	46
Основные понятия	46
Примеры решения задач	47
Задачи для самостоятельного решения	52
Глава 6. Свойства s-металлов	55
Основные понятия	55
Примеры решения задач	57
Задачи для самостоятельного решения	62
Глава 7. Химия воды	65
Основные понятия	65

Примеры решения задач	67
Задачи для самостоятельного решения	71
Глава 8. Физико-химические свойства <i>d</i>-элементов	73
Основные понятия	73
Примеры решения задач	76
Задачи для самостоятельного решения	80
Глава 9. Свойства <i>p</i>-элементов	85
Основные понятия	85
Примеры решения задач	86
Задачи для самостоятельного решения	92

Раздел II

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 10. Основы химической термодинамики	99
Основные понятия	99
Примеры решения задач	101
Задачи для самостоятельного решения	103
Глава 11. Химические следствия законов термодинамики	105
Основные понятия	105
Примеры решения задач	107
Задачи для самостоятельного решения	110
Глава 12. Элементы химической кинетики	112
Основные понятия	112
Примеры решения задач	114
Задачи для самостоятельного решения	118
Глава 13. Кинетика гетерогенных процессов. Катализ	119
Основные понятия	119
Примеры решения задач	120
Задачи для самостоятельного решения	122

Раздел III

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Глава 14. Растворы	129
Основные понятия	129
Примеры решения задач	131
Задачи для самостоятельного решения	136
Глава 15. Растворы сильных электролитов	138
Основные понятия	138
Примеры решения задач	140
Задачи для самостоятельного решения	145
Глава 16. Электрохимические процессы в электролитах	149
Основные понятия	149
Примеры решения задач	151
Задачи для самостоятельного решения	155

Раздел IV КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Глава 17. Общая характеристика процессов коррозии	159
Основные понятия	159
Примеры решения задач	160
Задачи для самостоятельного решения	166
Глава 18. Электрохимическая коррозия	168
Основные понятия	168
Примеры решения задач	170
Задачи для самостоятельного решения	176
Глава 19. Защита от коррозии	178
Основные понятия	178
Примеры решения задач	179
Задачи для самостоятельного решения	183

Раздел V ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 20. Углерод и химические соединения на его основе	187
Основные понятия	187
Примеры решения задач	189
Задачи для самостоятельного решения	195
Глава 21. Полимеры и высокомолекулярные соединения	197
Основные понятия	197
Примеры решения задач	198
Задачи для самостоятельного решения	202
Глава 22. Экологическая химия и «зеленая химия»	203
Основные понятия	203
Примеры решения задач	204
Задачи для самостоятельного решения	206
Глава 23. Химия в нанотехнологиях	210
Основные понятия	210
Примеры решения задач	211
Задачи для самостоятельного решения	213
Рекомендованная литература	215
Приложение	217

Предисловие

Многолетний опыт преподавания в Московском государственном техническом университете имени Н. Э. Баумана показывает, что понять и освоить материал общетехнических фундаментальных наук, в число которых входит химия, можно только через использование знаний при решении учебных, прикладных и научных задач. В этом суть образования инженера — уметь решать задачи, возникающие перед ним в процессе его инженерной деятельности.

В предлагаемом вашему вниманию пособии изложены наиболее рациональные способы решения задач по химии. Книга содержит задания разного уровня сложности, подобранные в соответствии с расположением материала в главах учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования «Химия» (2-е изд. М. : Юрайт, 2016). Предлагаемый вашему вниманию задачник составляет единый методический комплекс с данным учебником.

По условиям преподавания курса химии значительная часть времени освоения материала отводится для самостоятельной работы студента. Предполагается такая методика. Студент, ознакомившись с материалом лекции и прочитав соответствующий раздел учебника, для закрепления материала отвечает на теоретические вопросы и решает контрольные задачи, помещенные в конце каждой главы. Если это вызывает затруднения, то он обращается за помощью к задачнику-решешнику, где в таком же порядке, как в упомянутом учебнике, расположены типовые примеры решения задач по главам учебника. Проверка достигнутого уровня знаний — в освоении задач для самостоятельного решения.

Вводная глава содержит материал химической дисциплины средней школы. Примеры, приведенные в вводной главе, надо обязательно освоить, чтобы быстрее перейти к пониманию смысла задач курса химии. В начале каждой главы приведены алгоритмы решения типовых задач и задач различной трудности. Приведены решения основных типовых задач, указанных в конце глав учебника. Разделение по уровню сложности обозначено следующим образом:

[А] — тренировочные; [В] — типовые;

[С] — усложненные;

[D] — повышенной сложности.

Тренировочные задачи [А] необходимы для определения минимального уровня химических знаний. Если такие задачи кажутся трудными, то это означает, что нет понимания основ материала данной темы. В таком случае, прежде чем решать примеры дальше, следует обратиться к учебнику и там поискать ответ. Большинство задач является стандартными, соответствующими

щими уровнем домашнего задания по курсу химии для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

Значительная часть заданий содержит не только расчеты на химические темы, но и полезные, а иногда и важные сведения для повседневной жизни или инженерной деятельности. Химическая неграмотность ужасна своими последствиями. В основу ряда задач положены факты, как связанные со случаями из современной жизни, так и сохранившиеся в истории. Например, в Древнем Риме не знали об отравляющих свойствах свинца. Из него изготавливали кухонную утварь, водопроводные трубы и даже вино хранили в свинцовых сосудах. Это внесло немалую лепту в гибель римской цивилизации.

По вине химически неграмотного руководителя отравляются водоемы, гибнут леса, воздух становится непригодным для жизни, разрушается экология планеты. Подбирая задачи, авторы стремились на приведенных примерах показать не только необходимость химических знаний, но и красоту химической науки. Как педагоги, авторы стремились решить главную педагогическую задачу — сформировать у молодого человека навыки владения химическими знаниями и помочь выработать верную жизненную позицию.

При работе над задачником его разделы были распределены среди авторов следующим образом: введение, гл. 5–9 написаны Ю. А. Лебедевым; предисловие, вводная глава и гл. 1 — Г. Н. Фадеевым; гл. 22, 23 — Г. Н. Фадеевым и Ю. А. Лебедевым; гл. 2–4, 10–12 — А. М. Голубевым; гл. 13–17 — В. Н. Шаповалом; гл. 18–21 — М. Б. Степановым.

Авторы с вниманием и благодарностью примут конструктивные отзывы о задачнике, направленные на его улучшение и совершенствование.

Введение

Сборник задач — это книга не для чтения, а руководство к действию для выработки профессиональных умений, чтобы использовать их в своей практической инженерной деятельности. Спектр профессий и видов деятельности в современном обществе чрезвычайно широк, но никогда не будут лишними теоретические знания, представленные в курсе химии. Учебных пособий по подобной тематике существует множество, однако у представленного руководства имеются примечательные особенности:

- пособие является не просто задачником, а задачником-решебником, в котором даются ответы на основные вопросы по всем темам курса химии;
- книга практически представляет собой вторую часть учебного комплекта, первой частью которого является «Химия : учебник для СПО» (Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. 2-е изд. М. : Юрайт, 2016).

Материал и учебника, и задачника подобран с учетом базовой подготовки читателя, чтобы помочь выработать и закрепить умения в области химии учащимся нехимических специальностей нехимических образовательных учреждений среднего профессионального образования.

Кому и зачем нужна эта книга? Она точно не нужна студенту, который и до изучения систематического курса «Химия», и в ходе обучения считал и считает химию предметом, не нужным ему как будущему специалисту. При такой точке зрения он вряд ли будет прилагать усилия для поиска ответов на вопросы о том, какие физико-химические свойства характерны для большинства металлов, а какие — только для отдельных металлов. Не будет ломать голову и над поиском ответа на вопрос о том, какие классы химических соединений могут использоваться в нанотехнологии и наномеханике для создания аналогов наноколеса и задумываться о возможной незначительности молекулярной массы колеса нанокара, действующего уже сегодня.

Книга нужна тем студентам, кто осознал, что в XXI в. — веке нано- и информационных технологий — химия уже настолько «широко распространила руки свои в дела человеческие» (М. В. Ломоносов), что знание конкретных характеристик конструкционных материалов, а также основ протекания химико-технологических процессов совершенно необходимо для успешной профессиональной работы.

Однако знание предмета и даже осознание его важности не гарантируют успеха в их практическом использовании по избранной специальности в условиях дальнейшей «химизации» всей инженерной деятельности. Эффективными они становятся лишь при наличии умения в каждом конкретном случае получить конкретный ответ на практический вопрос. Примерами таких практических вопросов могут быть следующие.

- Какой именно металл нужно выбрать для защитного покрытия кузова автомобиля, предназначенного для эксплуатации в районах Крайнего Севера?

- Сколько граммов хлорного железа и сколько литров воды нужно взять для приготовления раствора, необходимого для гарантированной демеркуризации помещения, в котором разбит медицинский термометр?

- Сколько килограммов хлорида кальция нужно засыпать в цистерну пожарной машины, чтобы она была готова к тушению пожара зимой при температуре воздуха -10°C ?

Ответы на эти и другие подобные вопросы можно получить, только умея рассчитывать концентрации, значения энергии химических взаимодействий, факторы Пиллинга — Бедворса и другие характеристики процессов и систем, в которых протекают химические реакции.

Задачник приучает к «технической аккуратности» при проведении расчетов. Нужно следить за соответствием друг другу размерностей величин, входящих в расчетные формулы, уметь переводить единицы измерения, используемые в справочной и научной литературе, в единицы, используемые в данной области практической деятельности.

Например, информация о том, что в природной воде присутствует гидрокарбонат кальция, будет понятна:

- для производителя минеральных вод, если она представлена в единицах [мг-экв/л];

- для органов контроля качества воды, если в градусах жесткости;

- для лаборанта химической аналитической лаборатории, если титром.

Структура материала данного пособия, а также базовые методические принципы, положенные в основу учебника, таковы, что кроме студентов задачник полезен и преподавателям, особенно если они строят учебный процесс на основании указанного выше учебника для СПО «Химия» издательства «Юрайт». Единство двух частей учебного комплекта обеспечивается тем, что в задачнике-решебнике в качестве примеров использованы контрольные задания, приведенные в конце каждой главы учебника. Это позволяет оптимизировать ход учебного процесса, используя материалы задачника в ходе практических занятий и контрольных работ по курсу химии.

Материалы в составе пособия маркированы обозначениями класса сложности: самые простые (класс А), для ответа на которые требуются только хорошая память и житейская смекалка; большинство задач — средней сложности (класс В); немного задач — повышенной сложности (класс С); в классе D представлены задачи олимпиадного уровня. Читатель любой подготовленности сможет идентифицировать свой уровень и найти пути его повышения.

Особое внимание авторы уделили иллюстративному материалу. Укрепляют интерес к предмету зрительные образы веществ, изделий, аппаратного оформления и хода химических процессов. Визуализация абстрактных понятий (например, «окислитель» и «восстановитель») помогает закрепить смысл этих понятий, создает мнемонический ряд, облегчающий практическое использование таких понятий в конкретных задачах. Знакомство с портретами авторов химических законов привносит человеческое измерение в историческую обусловленность химической компоненты современной цивилизации.

Конечно, выработка умения — это сложный творческий процесс, требующий интеллектуальных усилий. Всякий, кто решил посвятить себя практической инженерной деятельности, должен помнить, что Британская энциклопедия трактует латинское *ingeniare* как «изловчиться, разработать». Смысл инженерной деятельности состоит в том, чтобы уметь разработать, построить, поддержать или исправить машины, устройства, структуры, материалы или процессы в любой области практической деятельности.

Инженер по своей природе — прагматик, а прагматические умения достигаются путем упражнений. Работа с предлагаемым вашему вниманию задачником должна помочь вам добавить к званию человека Homo Sapiens квалификацию Habilis (т.е. умение) и стать Homo Sapiens Habilis.

После овладения методами решения задач студент должен освоить:

трудовые действия

- владение химической символикой и способами составления уравнений химических реакций;
- владение методами написания химических уравнений и методикой решения химических задач;
- владение способами решения задач по расчету объемов, масс и количества веществ;
- владение основными сведениями о периодической зависимости химических элементов и их соединений;
- владение методами рассмотрения строения молекул (валентных связей и молекулярных орбиталей);
- владение способами оценки возможности протекания химических процессов, энергетики и равновесного состава конечного состояния термодинамической системы;
- владение методами расчета скорости химических процессов, определения порядка и констант скоростей химических реакций;
- владение способами оценки коррозионных повреждений и методами защиты от коррозии;
- владение основами представлений о строении органических веществ различных классов и методами определения присутствия веществ того или иного класса;

необходимые умения

- умение составлять уравнения химических реакций и вести по ним расчеты;
- умение пользоваться периодической таблицей химических элементов при расчетах;
- умение определять тепловой эффект процессов и возможность протекания химических реакций;
- умение определять порядок реакции, константы скорости и направление химических реакций;
- умение определять параметры гальванических элементов: потенциалы электродов, электродвижущую силу и работу гальванических элементов, направление окислительно-восстановительных процессов по величинам электродных потенциалов;
- умение использовать представления о свойствах органических соединений в практических целях;
- умение оценивать свойства полимерных материалов и веществ на их основе;

необходимые знания

- знать основные случаи применения к решению задач законов общей химии: закона сохранения масс Ломоносова, закона Авогадро, закона постоянства состава, закона эквивалентов, включая понятия «моль» и «молярная масса»;
- знать, каким образом использовать основы теорий строения атомов химических элементов и молекул химических веществ, методы описания строения молекул (метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей);
- знать, как применить к решению задач законы химической термодинамики и кинетики химических процессов;
- знать особенности электрохимических процессов в растворах;
- знать причины коррозионных процессов и меры борьбы с коррозией;
- знать свойства соединений основных классов органических соединений.

Раздел I

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА,
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**



Вводная глава

ИЗ КУРСА ХИМИИ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

После усвоения материала вводной главы студент должен:

знать

- методику решения задач на закон Авогадро и следствия из него;
- как использовать закон сохранения масс, химическую символику;
- методы написания химических уравнений;
- основы периодической системы химических элементов;
- способы перевода масс вещества в количество и объем;

уметь

- рассчитывать массу и количества вещества, объем и массу газов;
- записывать химические формулы веществ и составлять уравнения химических реакций;
- определять химический элемент в периодической таблице;
- пользоваться периодической таблицей при расчете молекулярных и молярных масс;

владеть

- химической символикой и способами составления уравнений химических реакций;
 - способами решения задач по расчету объемов, масс и количества веществ;
 - основными представлениями о периодической зависимости химических элементов и их соединений.
-

Основные понятия

Молекула — мельчайшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства. Молекулярный кислород имеет такие свойства, которые позволяют дышать чистым (100%-ным) веществом «кислород». Атомарный кислород непригоден для дыхания, он уже не сохраняет свойства вещества «кислород».

Атом — мельчайшая частица *химического элемента*. Атомы входят в состав как простого, так и сложного вещества. Например, атом кислорода входит в состав *простых веществ* — кислорода O_2 и озона O_3 , содержащих соответственно два и три атома кислорода. Кислородные атомы входят в состав многих *сложных веществ*, включающих в состав своих молекул атомы разных химических элементов.

Химический элемент — вид атомов, имеющих один и тот же заряд ядра. Например, водород имеет три атома, различающихся по атомной массе: 1H (протий), 2D (дейтерий), 3T (тритий). Хотя они отличаются своим поведением при химических взаимодействиях, все эти атомы являются изотопами одного и того же химического элемента — водорода.

Изотопы — разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие один и тот же заряд ядра, но разную атомную массу. С учетом изотопного эффекта химическая формула одного и того же вещества может быть записана по-разному. Например, природная вода содержит небольшое, но вполне определенное количество тяжелой воды D_2O .

Химическая формула вещества отражает качественный и количественный состав, т.е. показывает, сколько и каких атомов входит в состав молекулы. Используя химические формулы, можно составлять уравнения, отражающие особенности взаимодействия веществ. Наиболее известны следующие типы реакций.

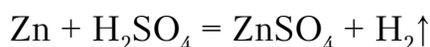
Реакция соединения — из нескольких веществ образуется одно:



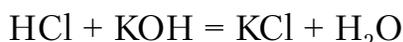
Реакция разложения — из одного вещества получается несколько:



Реакция замещения — в одном из исходных веществ в результате взаимодействия происходит замена одних атомов на атомы из другой молекулы:



Реакция обмена — взаимодействующие молекулы обмениваются атомами или группами атомов. Например, реакция нейтрализации кислот и оснований:



По механизму самого взаимодействия различают два больших класса реакций: *ионообменные* и *окислительно-восстановительные*. К первым относятся приведенные выше примеры реакций нейтрализации и разложения. Ко второму классу относятся реакции разложения и замещения. Например, процесс образования угольной кислоты $C + O_2 + H_2O = H_2CO_3$ совмещает в себе два типа реакций — и окислительно-восстановительный, и ионообменный.

Особый случай представляют собой окислительно-восстановительные процессы, при которых происходит передача (рис. В.1) электронов от восстановителя к окислителю и меняется *степень окисления* участников процесса.

Молекула — нейтральная частица вещества. *Степень окисления* — формальный заряд на данном атоме, полученный при следующих допущениях: формальный заряд водорода в составе химических соединений H^{+1} (исключение — гидриды металлов, например $Ca^{+2}H_2^{-1}$), а формальный заряд кисло-

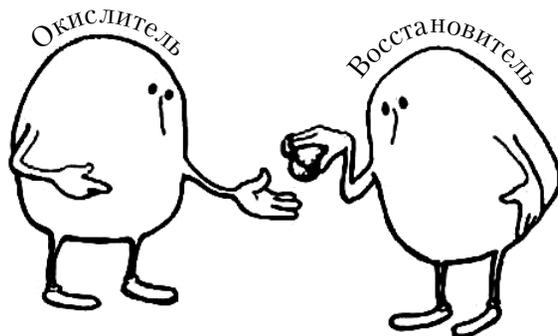


Рис. В.1. Передача электронов — суть окислительно-восстановительного процесса

Источник: www.hemi.nsu.ru/ucheb158.htm

рода в составе химических соединений O^{-2} (исключение — пероксид водорода $H_2^{+1}O_2^{-1}$ и пероксиды металлов, например $Ba^{+2}O_2^{-1}$).

Существует несколько способов нахождения коэффициентов окислительно-восстановительных реакций. Одним из них является метод электронного баланса. Этот метод опирается на *баланс электронов*, отданных восстановителем и принятых окислителем. Основа метода — *сложение алгебраических многочленов, записанных для каждого восстановителя и для каждого окислителя*. Равенство отданных и принятых электронов определяется путем нахождения наименьшего общего кратного для всех уравнений и дополнительных множителей к каждому уравнению. В полученном итоговом уравнении *обязательно* надо сделать необходимые алгебраические преобразования (приведение подобных, сокращение кратных делением на одно и то же число и т.п.). Кроме того, надо обязательно проверять равенство зарядов в левой (исходной) и правой (итоговой) частях.

Примеры решения задач

№ В.1 [В] (учебник, № В.1). Запишите возможные формулы молекул воды с учетом наличия всех трех изотопов атомов водорода.

Решение. H_2O , HDO , HTO , D_2O , DTO , T_2O .

№ В.2 [А] (учебник, № В.2). Почему у большинства химических элементов в периодической таблице указаны дробные атомные массы?

Ответ. Из-за наличия в природной смеси этого элемента нескольких изотопов.

№ В.3 [С]. Подсчитайте среднее значение атомной массы кислорода, если природная смесь этого элемента состоит из трех следующих изотопов:

$$^{16}O (\omega_1 = 99,759\%), \ ^{17}O (\omega_2 = 0,037\%), \ ^{18}O (\omega_3 = 0,204\%).$$

Решение. Поскольку изотопный состав дан в процентах, то удобнее считать на 100 атомов. Масса атомов каждого из изотопов будет равна произведению процентов ω_i (по массе) на массу изотопа A_i ; $m_i = \omega_i A_i$.

Значение средней арифметической атомной массы кислорода $A_{cp}(O)$ составит

$$A_{cp}(O) = (\omega_1 A_1 + \omega_2 A_2 + \omega_3 A_3)/100 = 16,00.$$

Ответ. Значение атомной массы кислорода в природной смеси $A_{cp}(O) = 16,00$ а.е.м., или 16 г/моль атомов.

№ В.4 [D]. Значение средней атомной массы углерода $A_{cp}(C) = 12,011$ а.е.м. Природная смесь углерода состоит из двух стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C . Определите процентный состав природной смеси изотопов.

Решение. Масса атомов каждого из изотопов будет равна произведению процентов ω_i (по массе) на массу изотопа A_i ; $m_i = \omega_i A_i$.

Поскольку изотопный состав дан в процентах, то удобнее считать количество атомов углерода равным 100. Количество атомов ^{12}C примем за x , тогда количество атомов изотопа ^{13}C будет $(100 - x)$. Составляем алгебраическое уравнение с одним неизвестным:

$$12 \cdot x + 13 \cdot (100 - x) = 12,011 \cdot 100.$$

Путем алгебраического преобразования получаем $x = 98,9$. Следовательно, содержание ^{12}C составляет 98,9%. Процент изотопов ^{13}C равен 1,1%.

Ответ. Процентный состав природной смеси углерода: 98,9% изотопа ^{12}C и 1,1% изотопа ^{13}C .

№ В.5 [В] (учебник, № В.3, В.4). Назовите следующие химические соединения, распределите их по классам и рассчитайте молярные массы: H_2SO_3 , NO , NaH_2PO_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, Na_2O_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, BaO , SO_3 , HNO_3 , BaO_2 , HNO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Решение. Распределяем следующим образом.

Оксиды:

NO — оксид азота(II), несолеобразующий, $M = (14 + 16) = 30$ г/моль;

BaO — оксид бария, основной оксид, $M = 153$ г/моль;

SO_3 — оксид серы(VI), кислотный оксид, $M = 80$ г/моль.

Пероксиды:

Na_2O_2 — пероксид натрия, $M = 78$ г/моль;

BaO_2 — пероксид бария, $M = 169$ г/моль.

Кислоты:

H_2SO_3 — сернистая кислота, двухосновная, $M = 82$ г/моль;

H_2SO_4 — серная кислота, двухосновная, $M = 98$ г/моль;

HNO_2 — азотистая кислота, одноосновная, $M = 47$ г/моль;

HNO_3 — азотная кислота, одноосновная, $M = 63$ г/моль.

Основания:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция, щелочь, $M = 74$ г/моль;

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ — гидроксид хрома, амфолит (амфотерен), $M = 103$ г/моль.

Соли:

NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия, кислая соль, $M = 120$ г/моль;

$\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксохлорид цинка, основная соль, $M = 117,9$ г/моль;

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — ацетат свинца, средняя соль, $M = 125$ г/моль.

№ В.6 [В] (учебник, № В.7). Определите степень окисления атомов заданного химического элемента в указанных соединениях:

а) N в HNO_2 , HNO_3 , NH_3 ;

б) S в SO_2 , Na_2SO_4 , CaS ;

в) Mn в CaMnO_3 , Mn_2O_7 , MnO .

Решение. На основе указанных допущений (формальный заряд водорода в составе химических соединений H^+ , формальный заряд кислорода в составе химических соединений O^{-2}) составляются и затем решаются простейшие алгебраические уравнения, записанные обычным способом:

а) для HNO_2 имеем $+1 + x + 2(-2) = 0$, откуда $x = +3$;

для HNO_3 имеем $+1 + x + 3(-2) = 0$, откуда $x = +5$;

для NH_3 имеем $x + 3(+1) = 0$, откуда $x = -3$;

б) для SO_2 имеем $x + 2(-2) = 0$, откуда $x = -4$;

для Na_2SO_4 имеем $+2 + x + 4(-2) = 0$, откуда $x = +6$;

для CaS имеем $+2 + x = 0$, откуда $x = -2$;

в) для CaMnO_3 имеем $+2 + x + 3(-2) = 0$, откуда $x = +4$;

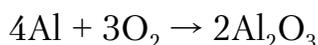
для Mn_2O_7 имеем $2x + 7(-2) = 0$, откуда $x = +7$;

для MnO имеем $x - 2 = 0$, откуда $x = +2$.

№ В.7 [В] (учебник, № В.10). Какая масса оксида алюминия может быть получена при взаимодействии 10 г алюминия и 20 г кислорода?

Решение. По уравнению химической реакции определяем, в каком мольном соотношении вступают в реакцию реагенты. Сначала следует составить

стехиометрическое уравнение химической реакции. Это окислительно-восстановительная реакция соединения:



На основе уравнения реакции следует вывод: алюминий и кислород для полного взаимодействия должны присутствовать в мольном соотношении

$$\nu(\text{Al}) : \nu(\text{O}_2) = 4 : 3 = 1 : 0,75.$$

Из условия задачи рассчитываем взятые количества веществ реагентов:

$$\nu(\text{Al}) = m(\text{Al})/M(\text{Al}) = 10 \text{ г}/(27 \text{ г/моль}) = 0,37 \text{ моля};$$

$$\nu(\text{O}_2) = m(\text{O}_2)/M(\text{O}_2) = 20 \text{ г}/(32 \text{ г/моль}) = 0,625 \text{ моля}.$$

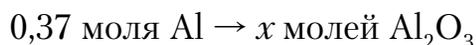
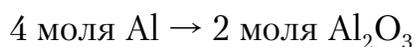
Этот расчет показал, что в исходной смеси по условиям задачи мольное отношение алюминия к кислороду

$$\nu(\text{Al}) : \nu(\text{O}_2) = 0,37 : 0,625 = 1 : 1,69.$$

Из уравнения реакции следует, что количество кислорода (0,75 моля) должно быть меньше, чем количество алюминия (1 моль). Имеющееся в условии задачи соотношение означает, что кислород взят в избытке, поэтому он не полностью вступит в химическую реакцию с имеющимся количеством алюминия. Следовательно, в недостатке присутствует алюминий, по количеству которого и следует вести расчет.

Расчет количества продукта реакции следует вести по веществу, находящемуся в недостатке, так как оно прореагирует полностью.

Из уравнения реакции следует, что из 4 молей алюминия получается 2 моля оксида алюминия. Составляем пропорцию:



Отсюда $x = \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = (0,37 \cdot 2)/4 = 0,185$ моля.

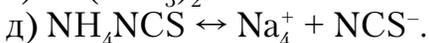
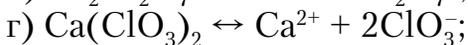
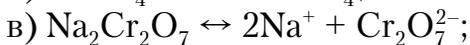
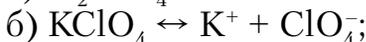
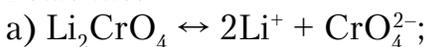
Массу оксида алюминия находим как произведение количества вещества на молярную массу:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,185 \text{ моля} \cdot (102 \text{ г/моль}) = 18,87 \text{ г}.$$

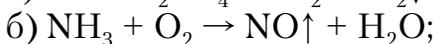
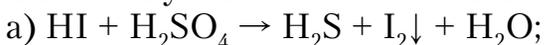
Ответ. Полученная масса Al_2O_3 составляет 18,87 г.

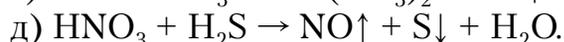
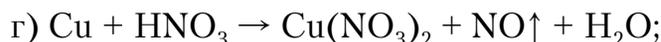
№ В.8 [В] (учебник, № В.11). Напишите уравнения процесса электролитической диссоциации молекулы указанного электролита.

Решение.

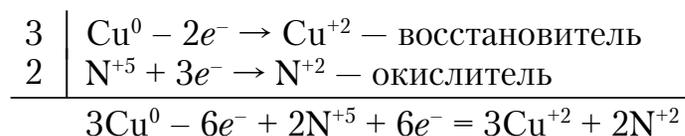
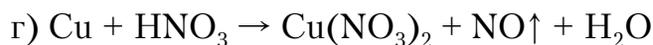
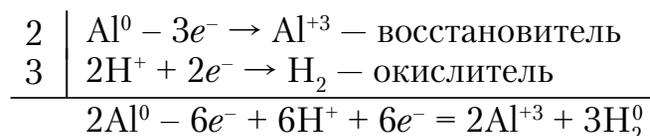
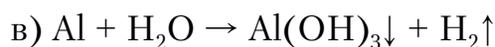
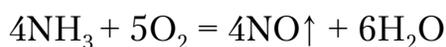
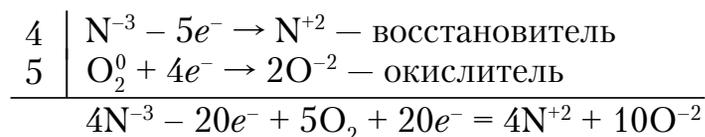
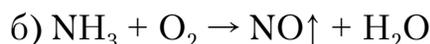
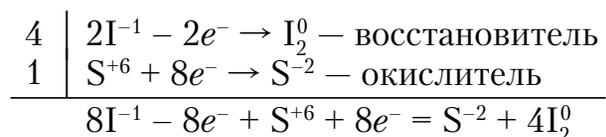
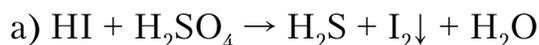


№ В.9 [В] (учебник, № В.12). Методом электронного баланса составьте уравнения и укажите окислитель и восстановитель.

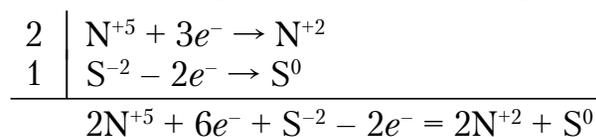
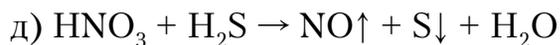




Решение. Метод опирается на баланс электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем. Запись решения выглядит так же, как и любое алгебраическое выражение. Отличается оно лишь тем, что вместо математических символов записано символами, взятыми из химии.



При окончательном подсчете баланса атомов азота следует учесть, что шесть из атомов азота сохраняют степень окисления +5 в составе аниона NO_3^- и в окончательном уравнении образуют нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Окончательное уравнение имеет вид



Следует обязательно *проводить проверку баланса зарядов* левой и правой частей итогового уравнения. Лишь после того, как подтвердится равенство этих зарядов, можно записать окончательное уравнение окислительно-восстановительного процесса.

Задачи для самостоятельного решения

№ В.10 [В]. Из приведенного списка соединений: $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, Li_2O , MgCl_2 , Na_2HPO_4 , KOH , SO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HCl , CH_3COOH , CaCO_3 выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты, 3) основания; 4) амфотерные основания 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.11 [В]. Из приведенного списка соединений: HCl , $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, KHSO_4 , NaOH , SO_3 , MgO , CH_3COOH , CaCO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCl_2 выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты, 3) основания; 4) амфотерные основания 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.12 [В]. Из приведенного списка соединений: KOH , CH_3COOH , NaH_2PO_4 , SO_3 , HCl , $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, CaCl_2 , CaCO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты; 3) основания; 4) амфотерные основания; 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.13 [В]. Из приведенного списка соединений: NaH_2PO_4 , KOH , SO_3 , HCl , $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, MgO , CaCl_2 , CH_3COOH , CaCO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты; 3) основания; 4) амфотерные основания; 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.14 [В]. Из приведенного списка соединений: $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, Cs_2O , MgCl_2 , Na_2HPO_4 , RbOH , SO_2 , H_2SO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HBr , CH_3COOH , Na_2CO_3 выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты; 3) основания; 4) амфотерные основания 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.15 [В]. Из приведенного списка соединений: HCl , $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, KHSO_4 , NaOH , SO_3 , MgO , CH_3COOH , CaCO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCl_2 выпишите формулы, обозначающие: 1) сильные кислоты; 2) слабые кислоты; 3) основания; 4) амфотерные основания; 5) основные оксиды; 6) кислотные оксиды; 7) средние соли; 8) кислые соли; 9) основные соли. Используя заданные соединения, напишите уравнения реакций, подтверждающие свойства конкретного соединения.

№ В.16 [А]. Рассчитайте количество вещества и объем при н.у. следующих масс газообразных веществ: 120 г CO ; 52 г NH_3 ; 100 кг Cl_2 .

№ В.17 [В]. На основе уравнений химической реакции между 56 г Fe и 32 г O_2 рассчитайте массу получившегося оксида железа(III) Fe_2O_3 .

№ В.18 [В]. На основе уравнений химической реакции между 150 г As и 160 г O₂ рассчитайте массу получившегося оксида мышьяка(V) As₂O₅.

№ В.19 [В]. На основе уравнений химической реакции между указанными веществами рассчитайте массу получившегося продукта.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещества	Na; O ₂	K; O ₂	FeO; O ₂	BaO ₂ ; H ₂ O	Na; Cl ₂	CaO; H ₂ O	H ₂ ; O ₂
Массы, г	20; 8	3,9; 1,6	7,2; 32	137; 360	46; 71	112; 180	2; 32
Продукт	Na ₂ O ₂	K ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	Ba(OH) ₂	NaCl	Ca(OH) ₂	H ₂ O

№ В.20 [В]. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительной химической реакции между приведенными ниже веществами.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещества	Na; O ₂	NO; O ₂	FeO; O ₂	KClO ₃	Na; Cl ₂	Ca; H ₂ O	H ₂ ; O ₂
Продукты	Na ₂ O ₂	N ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	KCl; O ₂	NaCl	Ca(OH) ₂ ; H ₂	H ₂ O
Вариант	8	9	10	11	12	13	14
Вещества	NH ₃ ; O ₂	NH ₃ ; O ₂	Al; O ₂	CrO ₃	BaO ₂ ; HCl	N ₂ O ₅	H ₂ O ₂
Продукты	NO; H ₂ O	N ₂ ; H ₂ O	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ ; O ₂	BaCl ₂ ; H ₂ O	NO ₂ ; O ₂	H ₂ ; O ₂

Укажите окислитель и восстановитель.

№ В.21 [В]. Используя электронно-ионный метод, составьте уравнения окислительно-восстановительной химической реакции между приведенными ниже веществами.

Вариант	1	2	3
Вещества	H ₂ O ₂ + KMnO ₄	Cl ₂ + KOH	Pt + HCl + HNO ₃
Продукты	MnO ₂ + KOH + O ₂ + H ₂ O	KClO ₃ + KCl + H ₂ O	H ₂ [PtCl ₆] + NO + H ₂ O
Вариант	4	5	6
Вещества	Cu + HNO ₃ (разб)	AgNO ₃ + NaOH + H ₂ O ₂	Cu + HNO ₃ (конц)
Продукты	NO + Cu(NO ₃) ₂ + H ₂ O	Ag + NaNO ₃ + O ₂ + H ₂ O	NO ₂ + Cu(NO ₃) ₂ + H ₂ O

Укажите окислитель и восстановитель.

№ В.22 [С]. Используя любой из известных вам методов составления уравнений окислительно-восстановительной химической реакции, допишите уравнения между приведенными ниже веществами.

Вариант	1	2	3
Вещества	CrCl ₃ + H ₂ O ₂ + KOH	S + KOH	Ti + HF + HNO ₃
Продукты	K ₂ CrO ₄ + H ₂ O + ...	K ₂ SO ₃ + K ₂ S + ...	H ₂ [NiF ₆] + NO + ...
Вариант	4	5	6
Вещества	K ₂ [TaF ₇] + K	AgNO ₃ + NaOH + H ₂ O ₂	Au + HCl + HNO ₃
Продукты	Ta + ...	Ag + NaNO ₃ + ... + H ₂ O	NO + H[AuCl ₄] + ...

Глава 1

ВЕЩЕСТВО И ЕГО СТРОЕНИЕ

После усвоения материала главы 1 студент должен:

знать

- как использовать для решения задач основные понятия современной теории строения атома;
- как оперировать значениями квантовых чисел n , l , m_l , m_s и допустимыми соотношениями между ними;
- электронную и электронографическую формулы атома (иона);

уметь

- изображать электронные формулы атомов (ионов) в основном и возбужденном состояниях;
- определять парамагнетизм и диамагнетизм атомов (ионов) в зависимости от их электронного строения;
- схематично изображать атомные s -, p -, d -орбитали;

владеть

- навыками определения допустимых значений квантовых чисел l , m_l , m_s по заданному числу n ;
 - навыками изображения электронных формул атомов (ионов) в основном и возбужденном состояниях.
-

Основные понятия

В основе современных представлений химии о строении атомов лежит **квантовая механика** — раздел теоретической физики, изучающий *квантовые системы* и законы движения частиц в квантовых системах. Для описания поведения частиц в квантовых системах используется понятие **квант** (от лат. *quantum*) — *неделимая порция энергии*. Использование данного понятия представляет принципиальное различие классической и квантовой механики при описании движения материальных частиц.

В классической механике движение материальных частиц описывается как перемещение от точки к точке в виде определенной траектории. *При квантово-механическом описании понятие траектории отсутствует*. Состояние электрона в атоме *квантуется* — его энергия меняется скачкообразно. Он *с определенной вероятностью* появляется то в одной области пространства, то в другой, совершая при квантовании своеобразные «прыжки» из одного энергетического состояния в другое.

Движение электрона в поле ядра подчинено *квантовым законам*, которые позволяют описывать состояние электрона при переходе из одного состояния в другое. Для характеристики энергетического состояния до и после перемещения используют квантовые числа:

n — главное квантовое число, характеризующее энергетический уровень, на котором находится данный электрон в атоме;

l — орбитальное (побочное) квантовое число, характеризующее подуровень энергетического уровня, на котором находится данный электрон в атоме;

m_l — магнитное орбитальное квантовое число, учитывающее влияние внешнего магнитного поля на энергетическое состояние электрона;

m_s — собственный магнитный момент электрона (*спин*) — следствие проявления корпускулярных свойств *корпускулярно-волнового дуализма* электрона.

Совокупность квантовых чисел при подстановке их в *волновое уравнение* дает при решении этого уравнения общую характеристику — *волновую функцию* (ψ -*функция*) электрона, которая описывает наиболее существенные наблюдаемые физические свойства электрона. Аналитическое математическое выражение, т.е. значения этой функции в любой области около ядерного пространства, позволяет на данный момент времени определить вероятность нахождения электрона в определенной области пространства. Эта вероятность пропорциональна квадрату модуля волновой функции $|\psi|^2$ и дает возможность узнать энергию, импульс и магнитный момент интересующего нас электрона.

Точное решение волнового уравнения известно только для атома водорода. Подстановка квантовых чисел $n = 1, l = 0, m_l = 0$ позволяет определить энергию единственного электрона атома водорода $E(\text{H}) = 13,595$ эВ и *наиболее вероятный* радиус его орбитали $R(\text{H}) = 5,2$ нм. Успешный расчет водородного атома позволил использовать его как модель для расчета многоэлектронных атомов.

Водородоподобные атомы химических элементов. Это понятие появилось после того, как в волновое уравнение, оправдавшее себя в случае атома водорода, стали подставлять параметры для других, уже многоэлектронных атомов. В результате решения этих уравнений получают распределение электронов в атомах других химических элементов, считая их аналогами атома водорода.

Строгое заполнение орбиталей атомов электронами выполняется лишь до элемента № 18 — аргона ($_{18}\text{Ar}$). Далее, начиная с калия $_{19}\text{K}$ в электронной оболочке атомов четвертого периода остаются незаполненные электронами $3d$ -орбитали в предвнешнем (втором снаружи) слое. На этих орбиталях электроны появляются в 3-й группе (IIIB-группе). Возникает разновидность элементов, получившая название *d-элементы* или *переходные элементы* (имеется в виду, что в атомах этих элементов электроны вместо заполнения наружного энергетического слоя переходят на предвнешний слой).

Примеры решения задач

№ 1.1 [В] (учебник, № 1.3). Каков физический смысл квантовых чисел n, l, m_l и каковы их допустимые значения?

Ответ. Главное квантовое число n определяет *возможные уровни энергии* одноэлектронного атома, имеет значения от 1 до 7 в соответствии с периодами таблицы. Орбитальное (побочное) квантовое число l характеризует *орбитальный механический момент*, который появляется при движении электрона вокруг ядра. Иногда l называют *азимутальным квантовым чис-*

лом, чтобы отличить его от m_l — орбитального магнитного квантового числа. Значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ до $(n - 1)$, или их заменяют буквами.

Числовые значения l : 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Буквенные обозначения l : s, p, d, f, g, h, j .

Дискретные значения азимутального квантового числа l приводят к дискретным значениям квантового числа m_l , так как значения квантового числа m_l являются проекциями l на выбранные направления осей координат. Математически количество значений квантовых чисел m_l определяют по формуле $m_l = (2l + 1)$, а значения самих величин представляют последовательности от $-l$ через 0 до $+l$:

l	0 (s)	1 (p)	2 (d)	3 (f)
m_l	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

№ 1.2 [В] (учебник, № 1.8, 1.11). Изобразите граничные поверхности орбиталей 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f).

Ответ. В качестве ответа приведем рисунок, взятый из Интернета (рис. 1.1).

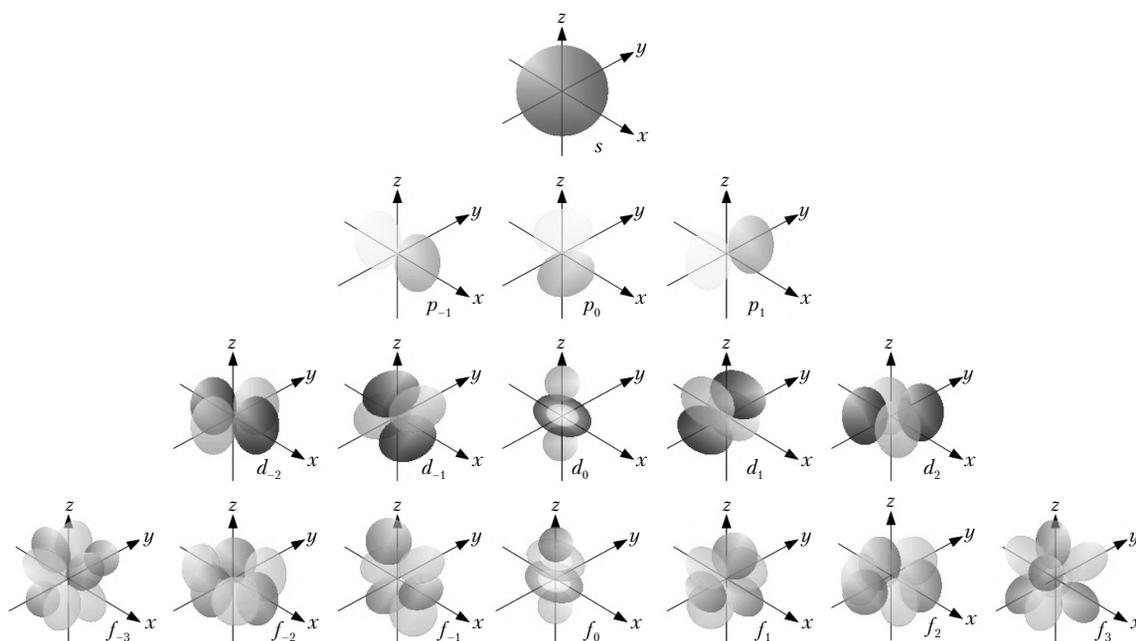


Рис. 1.1. Формы орбиталей в зависимости от значения числа m_l

Источник: [http://ru.wikiversity.org/wiki/Строение атома](http://ru.wikiversity.org/wiki/Строение_атома)

№ 1.3 [В] (учебник, № 1.12). Запишите электронные формулы атомов с зарядом ядер: а) 17; б) 33; в) 47 в стабильном и возбужденном состояниях.

Решение. Элементами с указанными зарядами являются соответственно хлор Cl, мышьяк As и серебро Ag.

а) ${}_{17}\text{Cl}^0$ стабильное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$;

${}_{17}\text{Cl}^*$ возбужденное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$;

б) ${}_{33}\text{As}^0$ стабильное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3 4d^0 4f^0$;

${}_{33}\text{As}^*$ возбужденное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 4p^4 4d^0 4f^0$;

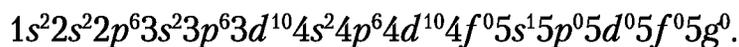
в) ${}_{47}\text{Ag}^0$ стабильное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^1 5p^0 5d^0 5f^0 5g^0$;

${}_{47}\text{Ag}^*$ возбужденное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^0 5p^1 5d^0 5f^0 5g^0$.

В качестве возбужденных состояний взяты состояния с наименьшей энергией возбуждения, т.е. состояния, ближайšie по энергии к стабильному состоянию.

№ 1.4 [С] (учебник, № 1.13). Напишите сокращенные электронные формулы атомов Ag, P, Cr и их ионов для характерных степеней окисления.

Решение. Полная электронная формула атома ${}_{47}\text{Ag}^0$ в стабильном состоянии имеет следующий вид (см. задачу 1.3):



В этой формуле первые 10 членов являются записью электронной формулы атома криптона Kr, завершающего четвертый период таблицы Менделеева. Поэтому сокращенная электронная формула атома ${}_{47}\text{Ag}^0$ в стабильном состоянии имеет вид $[\text{Kr}]5s^1$. Характерной степенью окисления серебра является +1, т.е. серебро образует ион Ag^+ . Этот ион лишен одного электрона с внешней орбитали нейтрального стабильного атома, и его сокращенная электронная формула имеет вид $[\text{Kr}]5s^0$ или просто $[\text{Kr}]$.

Для атомов P и Cr рассуждения аналогичны, и, с учетом того, что фосфор имеет несколько характерных степеней окисления, среди которых только степень окисления -3 может привести к образованию ионов фосфора P^{-3} (в фосфидах щелочных металлов), а хром образует ионы со степенью окисления +3, образуя катионы Cr^{+3} , сокращенные электронные формулы для P и P^{-3} имеют вид $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ и $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$, а для Cr и Cr^{+3} — $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$ и $[\text{Ar}]4s^1 3d^2$ соответственно. В решении учтено, что хром и серебро не подчиняются правилу Клечковского.

Задачи для самостоятельного решения

№ 1.5 [А]. Для заданной суммы квантовых чисел $n + l$, характеризующей состояние электрона в атоме, укажите возможные значения квантовых чисел n и l :

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
$n + l$	3	8	4	6	7	5	1	2

№ 1.6 [А]. Укажите возможные значения квантовых чисел m_l для заданного орбитального квантового числа l :

Вариант	1	2	3	4	5
l	3	0	4	1	2

№ 1.7 [А]. Укажите значения квантовых чисел n и l для заданного энергетического подуровня атома:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Подуровень	$4p$	$3d$	$5s$	$4f$	$6s$	$3p$	$2s$	$6d$	$5f$

№ 1.8 [А]. Укажите возможные значения квантовых чисел m_l для заданного энергетического подуровня атома:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Подуровень	$5f$	$1s$	$4d$	$7p$	$4p$	$4f$	$7s$	$6p$	$3d$

№ 1.9 [В]. Напишите полные электронные и изобразите электронографические формулы атомов по заданному порядковому номеру в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и изобразите электронные орбитали внешнего электронного подуровня:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Порядковый номер элемента	23	25	37	41	32	29	39	53	21	24
Вариант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Порядковый номер элемента	21	34	47	42	50	28	37	54	25	31

№ 1.10 [В]. По заданной электронной конфигурации внешнего электронного подуровня (или подуровней) атома в основном энергетическом состоянии определите химический элемент, напишите сокращенную электронную формулу его атомов и укажите их магнитные свойства (парамагнетизм или диамагнетизм):

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Электронная конфигурация	$3s^23p^4$	$3d^54s^2$	$5s^1$	$4d^{10}5s^2$	$5s^25p^2$	$5d^26s^2$	$4s^24p^5$	$3d^{10}4s^1$
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Электронная конфигурация	$3s^23p^5$	$3d^54s^1$	$5s^2$	$4d^{10}5s^1$	$5s^25p^3$	$5d^26s^1$	$4s^24p^6$	$3d^{10}4s^2$

№ 1.11 [В]. Напишите сокращенные электронные и изобразите электронографические формулы атомов элементов в основном и возбужденном состояниях:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Элемент	В	Р	Te	Be	С	S	Cr	Si	Sb
Вариант	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Элемент	Br	As	Se	Na	Cs	Sr	Ba	Ti	Pb

№ 1.12 [С]. Расположите заданные электронные подуровни в порядке их заполнения электронами в атомах химических элементов:

Вариант	1	2	3	4	5
Электронные подуровни	$3p, 3d, 4s$	$4d, 4f, 5s$	$5f, 6s, 6p$	$4p, 4d, 5s$	$4f, 5s, 5p$

Глава 2

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

После усвоения материала главы 2 студент должен:

знать

- методику использования для решения задач основных понятий теории химической связи;
- метод валентных связей;
- обменный и донорно-акцепторный механизмы образования химической связи;
- метод молекулярных орбиталей;
- диамагнетизм молекул и молекулярных ионов;
- силы Ван-дер-Ваальса, обуславливающие межмолекулярное взаимодействие;

уметь

- при решении задач методом валентных связей определять геометрию молекул и многоатомных ионов, их полярность, порядок и вид химических связей;
- при помощи метода молекулярных орбиталей строить энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов;
- определять порядок связи и магнитные свойства частиц;

владеть

- навыками определения типа гибридизации атомных орбиталей;
 - методикой построения по методу валентных связей схем молекул и ионов, способами определения их полярности, количества, типа и механизма образования химических связей;
 - методикой построения энергетических диаграмм двухатомных молекул и ионов по методу молекулярных орбиталей, определения порядка химической связи и магнитных свойств молекул, ионов и других частиц.
-

Основные понятия

Химическая связь — это объединение атомов, молекул и ионов в одно образование, энергия которого меньше суммы энергии объединяющихся частиц. Возникновение химической связи всегда сопровождается выигрышем энергии. Чем больше этот выигрыш, тем прочнее химическая связь. Этот принцип, называемый *принципом наименьшей энергии*, является основным. Ему подчинены все другие правила и принципы. Разрыв связи требует затраты такого же количества энергии.

Взаимодействие атомов друг с другом — результат взаимного притяжения и перекрывания их электронных оболочек. В соответствии с наиболее распространенной теорией Льюиса (1916) *химическая связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами*. Электронные пары, ставшие общими для связывающихся атомов, изображаются черточками. Число таких черточек показывает количество химических связей.



Гилберт Ньютон Льюис (1875—1946)

Источник: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_cultural/lqes_cultural_ano_intern_Gilbert_Lewis.html

Существует достаточно много способов описания химической связи. В данном задании, как и в учебнике, на который ориентирован задачник, рассматриваются только два: метод молекулярных орбиталей (ММО) и метод валентных связей (МВС).

Метод молекулярных орбиталей описывается в следующей интерпретации: *молекулярные орбитали — линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО).*

В *методе валентных связей* используется понятие *гибридизации атомных электронных орбиталей — сложение орбиталей, различающихся по энергии и форме, и получение такого же числа орбиталей, но уже одинаковых как по энергии, так и по форме.* Итоговым результатом является пространственное построение конфигурации молекулы или иона.

Метод молекулярных орбиталей использует построение *энергетической диаграммы*, показывающей состояние электронов на молекулярных орбиталях. Диаграмма позволяет установить возможность существования молекулы и оценить такие ее параметры, как кратность связи (коррелирующую с энергией связи) и наличие магнитных свойств.

В основе построения по методу молекулярных орбиталей энергетических диаграмм образующихся молекул лежит фундаментальный принцип: *отдельные атомные орбитали (АО) взаимодействующих атомов заменяются общими молекулярными орбиталями (МО).* Существуют разные варианты ММО, учитывающие те или иные факторы, влияющие на МО. При таком подходе рассматриваются только линейные эффекты взаимодействия электронов. При этом количество возникающих МО (рис. 2.1) равно сумме взаимодействующих АО.

Половина МО образуется при сложении вкладов АО и дает *связывающие молекулярные орбитали* с меньшей энергией по сравнению с АО. Вторая половина МО создает энергетически невыгодные *разрыхляющие молекулярные орбитали*.

Энергетические диаграммы для реальных молекул рассчитываются по законам квантовой химии и имеют сложную структуру. В ка-

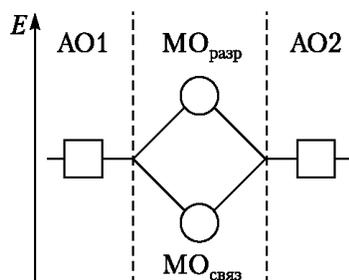


Рис. 2.1. Схема образования из АО связывающих и разрыхляющих МО

честве примера и основы для решения учебных задач приведем энергетическую диаграмму для бинарных гомоядерных молекул и ионов элементов второго периода периодической системы Д. И. Менделеева (частиц вида A_2^Z , где Z — заряд частицы) (рис. 2.2).

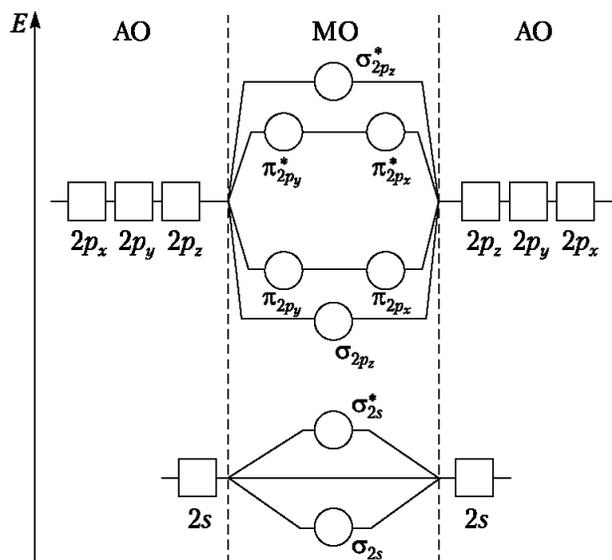
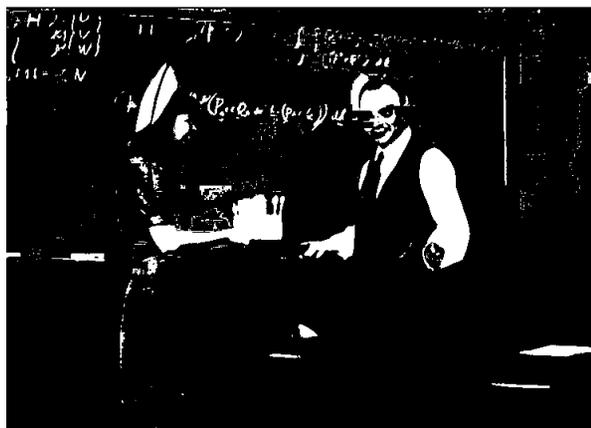


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма для бинарных гомоядерных молекул и ионов элементов второго периода периодической системы Д. И. Менделеева

В соответствии с принципом наименьшей энергии при образовании молекулы электроны будут в первую очередь заполнять связывающие орбитали. Кроме принципа наименьшей энергии учитывается *принцип Паули* — каждый электрон имеет индивидуальный набор квантовых чисел. Этот принцип неукоснительно выполняется и приводит к парному расположению электронов в одной квантовой ячейке.

Стремление каждого электрона занять отдельную орбиталь составляет сущность *правила Гунда*.

Стремление электронов располагаться в индивидуальной квантовой ячейке объясняется выигрышем энергии за счет непосредственного взаимодействия магнитного поля каждого электрона с магнитным полем ядра. Внутренние электроны, составившие пары по принципу Паули, не мешают такому взаимодействию.



Вольфганг Эрнст Паули (1900—1958)

Источник: www.escuelapedia.com/wolfgang-pauli



Фридрих Гунд (1896—1997)

Источник: www.teleschach.de/archiv/leben_f_hund.htm

Примеры решения задач

№ 2.1 [В] (учебник, № 2.2). Приведите основные характеристики химической связи и существующие между ними зависимости.

Ответ. Основные характеристики химической связи — это длина, порядок, энергия и валентный угол в случае молекул и ионов, содержащих три атома и более. Порядок химической связи определяется по числу электронов, ответственных за образование ковалентной связи, и равен половине этого числа. Таким образом, величина порядка связи становится кратной $1/2$. Для молекул и ионов, образованных одними и теми же атомами, существуют следующие зависимости между характеристиками химической связи: энергия связи возрастает с увеличением порядка связи и убывает с увеличением длины связи; длина связи возрастает с уменьшением порядка связи и убывает с возрастанием порядка связи.

№ 2.2 [С] (учебник, № 2.3). Какие типы химической связи характерны только для конденсированного состояния вещества и почему?

Ответ. Конденсированное состояние вещества — это жидкость или твердое вещество. В этом состоянии возможны межмолекулярные и межатомные связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса. В газообразном состоянии вследствие отсутствия данных связей конденсации вещества не происходит, и оно занимает тот объем, который ему предоставляется.

В кристаллическом состоянии вещества возможно существование ионных связей, которые не направлены как ковалентные. Молекулы, находящиеся в газообразном состоянии имеют определенные валентные углы, которые указывают на существование направленных ковалентных связей. Ковалентные связи могут быть полярными, но от ионных связей их отличает направленность.

№ 2.3 [С] (учебник, № 2.6). Используя метод валентных связей, объясните различия в строении молекул BeH_2 и H_2O с одинаковым соотношением атомов

Ответ. Рассмотрим молекулу BeH_2 . При образовании молекулы BeH_2 атом Be должен перейти в возбужденное $2s^1 2p^1$ -состояние для возникновения двух гибридных связей с атомами H. В результате *sp*-гибридизации орбиталей атома Be образуются две гибридные орбитали, направленные под углом 180° друг к другу. Таким образом, после перекрывания гибридных орбиталей атома Be с *s*-орбиталями атомов H образуется линейная структура молекулы BeH_2 . Вследствие линейной конфигурации молекулы BeH_2 моменты электрических диполей связей Be–H направлены в противоположные стороны и их сумма равна нулю, поэтому суммарный электрический момент молекулы равен нулю и она является неполярной.

Рассмотрим молекулу H_2O . У атома кислорода в основном $2s^2 2p^4$ -состоянии имеются два неспаренных электрона, которые при создании молекулы



**Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс
(1837–1923)**

Источник:

www.chemistryexplained.com/Te-Va/van-der-Waals-Johannes.html

H_2O используются для образования двух связей с атомами Н. Сам атом кислорода переходит в возбужденное состояние sp^3 -гибридизации, характерной для таких элементов второго периода, как углерод С, азот N и кислород O.

У атома кислорода O в результате sp^3 -гибридизации появляются четыре гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Поэтому конфигурация молекулы воды — не линейная, а уголкового. Вследствие такой уголкового конфигурации молекулы H_2O сумма моментов электрических диполей связей O–H не равна нулю, поэтому молекула воды полярна.

Таким образом, различия в строении и полярности молекул BeH_2 и H_2O связаны с разными типами гибридизации атомных орбиталей при переходе к возбужденным состояниям атомов: у Be — sp -гибридизация, а у O — sp^3 -гибридизация. Наличие у атома кислорода двух орбиталей, на каждой из которых имеется пара электронов, создает центр значительного отрицательного заряда. Взаимное отталкивание отрицательных электрических зарядов гибридных орбиталей приводит к уменьшению угла HOH со значения $109,5^\circ$ до $104,5^\circ$.

№ 2.4 [В] (учебник, № 2.7). Сформулируйте основные положения метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО).

Ответ. Основным положением метода молекулярных орбиталей является представление о молекулярных орбиталях (МО) как об обобщенных орбиталях, принадлежащих всей молекуле в целом, а не каждому отдельному атому. В наиболее простом варианте ψ -функция молекулярной орбитали рассматривается как линейная комбинация ψ -функций атомных орбиталей (АО). При взаимодействии двух атомных орбиталей получаются две молекулярные орбитали. При сложении вкладов АО получается связывающая МО с более низкой энергией, а при вычитании — разрыхляющая орбиталь с более высокой энергией, чем энергия АО, участвующих в образовании МО. Заполнение МО электронами осуществляется в таком же порядке, как и заполнение АО, в соответствии с принципами наименьшей энергии и Паули, правилом Гунда. Такие полностью заполненные орбитали вклад в общую энергию связи молекулы не дают, поэтому их можно не рассматривать (на рис. 2.3 полностью заполненные $2s$ -орбитали отделены чертой от $2p$ -орбиталей).

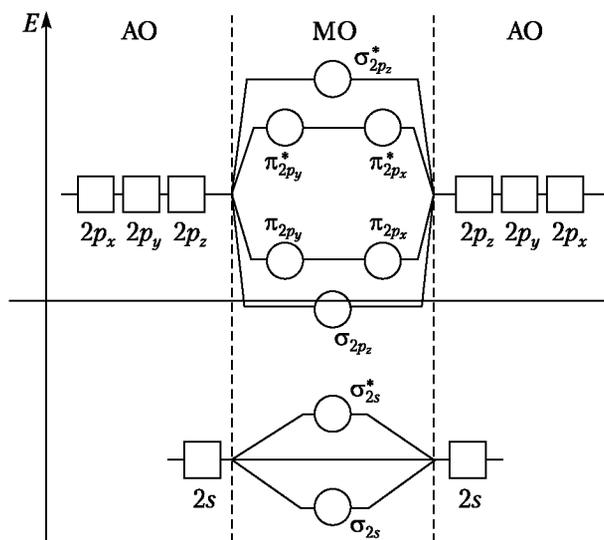
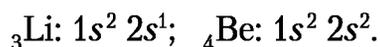


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма метода МО: горизонтальной чертой отделены орбитали, не дающие выигрыш энергии при образовании межатомной связи

№ 2.5 [В]. Используя представления метода молекулярных орбиталей (МО), определите возможность существования, порядок (кратность) химической связи и характер магнитных свойств гомоядерных молекул: а) Li_2 ; б) Be_2 .

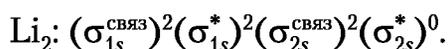
Решение. Используем принцип построения энергетических диаграмм молекул по методу молекулярных орбиталей: *атомные орбитали взаимодействующих атомов заменяются общими молекулярными орбиталями.* При этом количество возникающих МО равно (см. рис. 2.2) сумме взаимодействующих АО. В соответствии с принципом наименьшей энергии при образовании молекулы электроны будут, в первую очередь, заполнять связывающие орбитали, соблюдая принцип Паули и правило Гунда. Для построения энергетической диаграммы надо знать электронное строение атомов взаимодействующих элементов. Электронные формулы атомов лития и бериллия таковы:



В соответствии с имеющимися электронами заполняется энергетическая диаграмма, приведенная на рис. 2.2. В молекулах Li_2 и Be_2 полностью укомплектована электронами самая нижняя $1s$ -орбиталь (на рис. 2.2 не показана). В ней двумя электронами занята связывающая орбиталь $\sigma_{1s}^{\text{связ}}$ и двумя электронами — разрыхляющая σ_{1s}^* . Такие полностью заполненные орбитали вклад в общую энергию связи молекулы не дают, поэтому их можно не рассматривать.

В молекуле Li_2 из двух молекулярных $2s$ -орбиталей второго уровня $\sigma_{2s}^{\text{связ}}$ и σ_{2s}^* заполняется только связывающая $\sigma_{2s}^{\text{связ}}$ -орбиталь. На ней располагается пара электронов, образованная электронами объединяющихся атомов в $2s^1$ -состоянии. Это дает выигрыш энергии, так как объединенная МО обладает меньшей энергией по сравнению с АО исходных атомов. Энергетически невыгодная разрыхляющая орбиталь остается свободной. Выполняется главное условие существования возникающего образования: *молекула или ион существует только в том случае, если у нее или него имеется хотя бы одна частично или полностью свободная молекулярная орбиталь.*

Возможность существования объединенной частицы записывается в виде последовательности появившихся МО:



Порядок связи между атомами, или *кратность связи*, $K_{\text{кратн}}$ определяется по следующей формуле:

$$K_{\text{кратн}} = (z^{\text{связ}} - z^*)/2,$$

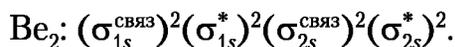
где $z^{\text{связ}}$ и z^* — число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

Для Li_2 имеем

$$K_{\text{кратн}} = (2 - 0)/2 = 1.$$

Магнитные свойства образованной частицы (диамагнетик, парамагнетик или ферромагнетик) определяются *наличием хотя бы одного неспаренного электрона на МО.* На МО молекулы Li_2 такие электроны отсутствуют. Следовательно, эта молекула *диамагнитна* и не обладает чувствительностью к внешнему магнитному полю.

В молекуле Be_2 полностью укомплектованы электронами и нижняя связывающая $(\sigma_{2s}^{\text{связ}})^2$ орбиталь, и энергетически невыгодная разрыхляющая $(\sigma_{2s}^*)^2$ орбиталь. Выигрыш энергии отсутствует, следовательно, молекула Be_2 существовать не может:



Порядок связи в молекуле Be_2 равен нулю:

$$K_{\text{кратн}} = (2 - 2)/2 = 0.$$

Ответ. Молекула Li_2 существует и не обладает парамагнетизмом, а молекула Be_2 существовать не может.

Задачи для самостоятельного решения

№ 2.6 [В]. Изобразите пространственные формы получающихся структур в случае следующих типов гибридизации:

Вариант	1	2	3	4	5
Тип гибридизации	sp^2	dsp^3	sp	d^2sp^3	sp^3
Вариант	6	7	8	9	10
Тип гибридизации	sp^3	d^2sp^3	sp^2	d^3sp^3	sp^3

№ 2.7 [В]. Изобразите перекрывание орбиталей и, если это необходимо, определите тип гибридизации центрального атома при образовании следующих молекул:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Молекула	BeF_2	H_2O	BF_3	CF_4	NH_3	SF_6	PF_5

№ 2.8 [В]. Определите тип гибридизации центрального атома, изобразите перекрывание орбиталей при образовании молекул и укажите, полярны они или нет:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Молекула	SF_4	ClF_3	TeCl_4	CO_2	BrF_5	ICl_3	COS

№ 2.9 [С]. Определите тип гибридизации атомов углерода, изобразите перекрывание орбиталей при образовании следующих молекул, определите тип и число связей и укажите, полярны эти молекулы или нет:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Молекула	COCl_2	H_2CO	ClCN	C_2H_4	HCOOH	C_2H_2	HCN

№ 2.10 [D]. Определите тип гибридизации центрального атома, изобразите перекрывание орбиталей при образовании следующих молекулярных ионов, определите механизм образования химических связей и укажите, полярны данные ионы или нет:

Вариант	1	2	3	4	5
Ион	$[\text{SbF}_5]^{2-}$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{ICl}_2]^-$	$[\text{NH}_4]^+$	$[\text{BeF}_4]^{2-}$

№ 2.11 [A]. Изобразите энергетические диаграммы, определите порядок химической связи и характер магнитных свойств молекул и ионов:

Вариант	1	2	3	4	5	6
Ион	H_2	H_2^-	H_2^+	He_2	He_2^+	He_2^-

№ 2.12 [B]. Изобразите энергетические диаграммы, определите порядок химической связи и характер магнитных свойств молекул:

Вариант	1	2	3	4	5
Молекула	O_2	B_2	N_2	F_2	C_2

№ 2.13 [B]. Изобразите энергетические диаграммы, определите порядок химической связи и характер магнитных свойств молекулярных ионов:

Вариант	1	2	3	4	5	6
Ион	N_2^+	O_2^+	F_2^+	O_2^-	N_2^-	F_2^-

№ 2.14 [D]. Изобразите энергетические диаграммы, определите порядок химической связи и характер магнитных свойств молекул и молекулярных ионов:

Вариант	1	2	3	4	5	6
Молекула	CO	CO^+	NO	NO^+	CN	CN^-

Глава 3

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

После усвоения материала главы 3 студент должен:

знать

- способы нахождения основных параметров элементарных ячеек кристаллических решеток;
- способы определения структурного типа, числа формульных единиц элементарной ячейки, координационного числа атома или иона, образующих кристаллическую структуру, кратчайшего расстояния и эффективного радиуса атома (иона);

уметь

- по кристаллографическим данным рассчитывать основные параметры элементарной ячейки кристаллической решетки;
- находить межатомные расстояния и эффективные радиусы;
- определять координационное число атома или иона, составляющих кристалл, и определять тип химической связи между атомами;

владеть

- навыками решения задач для определения основных параметров элементарных ячеек кристаллических решеток;
 - навыками расчета по кристаллографическим данным теоретической плотности вещества, межатомных расстояний и эффективных атомных радиусов.
-

Основные понятия

Кристаллы веществ, в том числе металлов, могут существовать в различных структурных образованиях. В учебном курсе для бакалавров рассматриваются ячейки только **кубической сингонии**: объемноцентрированные (ОЦК), гранецентрированные (ГЦК), типа алмаза и сфалерита.

Объемноцентрированные решетки, в которых центральный атом отличается от атомов, расположенных в вершинах куба, носят названия решеток типа CsCl, поскольку эта соль кристаллизуется именно в такой решетке (рис. 3.1).

Здесь в узлах находятся ионы Cl^- , а в центре — ион Cs^+ .

Решетка типа алмаза представляет собой гранецентрированный куб, разбитый тремя взаимно перпендикулярными плоскостями на восемь малых кубов. В центрах первого, третьего, пятого и седьмого малых кубов находятся атомы, идентичные тем, которые расположены в вершинах и на гранях исходного гранецентрированного куба. В решетке алмаза, по которой назван данный тип, все атомы — это атомы углерода (рис. 3.2).

Решетка типа сфалерита (ZnS) отличается от решетки типа алмаза только тем, что атомы внутри малых кубов имеют иную природу, чем атомы в вершинах и на гранях большого куба (рис. 3.3).

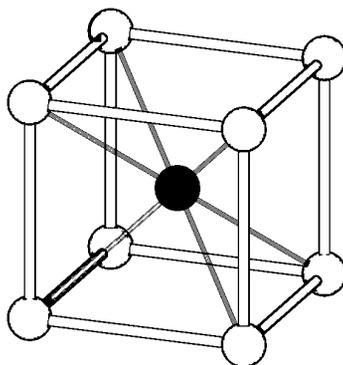


Рис. 3.1. Решетка типа CsCl

Источник: «CsCl crystal». Под лицензией CC BY-SA 3.0 с сайта Викисклада — http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CsCl_crystal.png#/media/File:CsCl_crystal.png

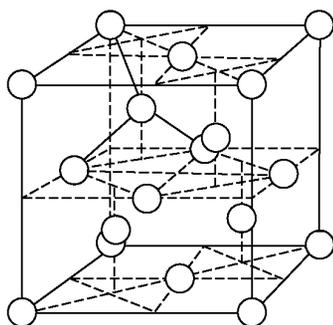


Рис. 3.2. Решетка типа алмаза

Источник: <http://coollib.com/b/175240/read>

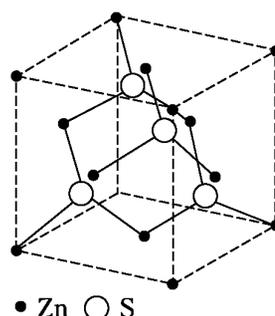


Рис. 3.3. Решетка типа сфалерита (ZnS)

Источник: http://dssp.petrstu.ru/p/tutorial/fft/Part1_/part1_6.htm

Основными характеристиками любой элементарной кристаллической ячейки являются:

- число формульных единиц в элементарной ячейке;
- координационное число;
- координационный полиэдр.

Несколько десятков металлов имеют структуру ОЦК и ГЦК. Для ячеек кубической сингонии известны довольно простые соотношения, связывающие внешние физические свойства вещества, например такие, как плотность вещества ρ и молярная масса M , с внутренними параметрами кристаллической ячейки: массой элементарной ячейки m , длиной ребра куба a , объемом куба $V = a^3$, числом формульных единиц Z и числом Авогадро N_A :

$$V = a^3 = m/\rho = MZ/\rho N_A.$$

Поясним эти понятия на примере объемноцентрированной кубической ячейки. Атомы в элементарной ячейке ОЦК расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки. Так как каждая из восьми вершин элементарной ячейки входит одновременно в восемь соседних ячеек, сходящихся в данной точке, то на одну ячейку приходится только $1/8$ данного атома. Однако для всех вершин ячейки $8 \cdot 1/8 = 1$, т.е. имеем один атом. Учтем, что в ячейке ОЦК еще один атом целиком находится в центре элементарной ячейки. Итого получаем $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ атома, и *число формульных единиц*, таким образом, составляет 2.

Каждый атом в структурах ОЦК окружен восемью атомами, следовательно, координационное число для атомов структуры ОЦК равно 8. В ячейках

ОЦК каждый из восьми соседних атомов, окружающих центральный атом, расположен в вершине куба, следовательно, *координационный полиэдр* — куб и *координационное число* — 8.

Примеры решения задач

№ 3.1 [А] (учебник, № 3.1). Укажите три основных различия кристаллических и некристаллических твердых тел.

Ответ. Основные различия кристаллических и некристаллических твердых тел следующие: наличие анизотропии физических свойств кристаллов и изотропии свойств некристаллических тел; наличие четко выраженной температуры плавления кристаллов и интервала перехода из твердого в жидкое состояние для некристаллических тел; кристаллы характеризуются естественной огранкой, а некристаллические тела не имеют огранки.

№ 3.2 [В] (учебник, № 3.2). Какие типы химических связей между атомами характерны для кристаллического состояния вещества?

Ответ. Кристаллическое состояние вещества характерно для металлов, неметаллов, ионных и ковалентных соединений, молекулярных соединений. Следовательно, в кристаллах между атомами могут быть металлические связи, ионные, ковалентные, а также связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса между атомами, принадлежащими разным молекулам в кристалле.

№ 3.3 [А]. Какие типы кристаллических решеток характерны для металлов в форме простых тел?

Ответ. Для металлов характерны решетки: гранецентрированная кубическая (ГЦК) (например, медь) (рис. 3.4, а), объемноцентрированная кубическая (ОЦК) (рис. 3.4, б).

Встречается у металлов и решетка с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ) (рис. 3.5).

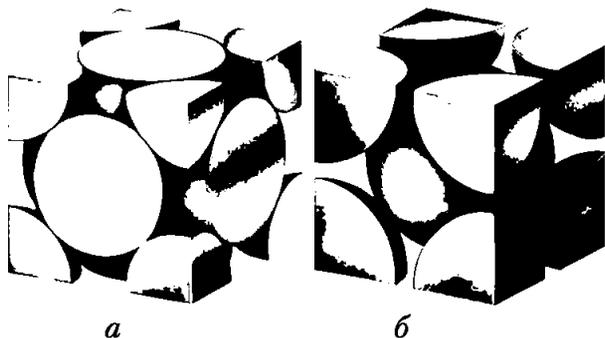


Рис. 3.4. Гранецентрированная кубическая упаковка (а) и объемноцентрированная кубическая упаковка (б)

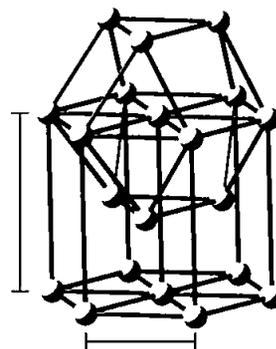


Рис. 3.5. Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

№ 3.4 [С] (учебник, № 3.4). Оси симметрии каких порядков возможны в кристаллической решетке? Какое число сингоний кристаллов, типов элементарных ячеек (решеток Браве), групп симметрии, описывающих внешнюю форму кристаллов и их внутреннее строение на атомном уровне, существует в результате ограничения, накладываемого на оси симметрии?

Ответ. В кристаллической решетке возможны оси следующих порядков: 1, 2, 3, 4 и 6. Вследствие этого ограничены возможные комбинации элементов симметрии, описывающих сингонию кристаллов, — 7, типов элементарных ячеек (решеток Браве) — 14, групп симметрии, описывающих

внешнюю форму кристаллов, — 32 и групп симметрии, описывающих строение кристаллов на атомном уровне, — 230.

№ 3.5 [С] (учебник, № 3.5). Приведите основные характеристики (число формульных единиц в элементарной ячейке, координационное число, координационный полиэдр) для металла Ва, имеющего структуру ОЦК ($a = 0,502$ нм). Изобразите элементарную ячейку и рассчитайте плотность, кратчайшее расстояние между атомами и эффективный радиус атома.

Решение. В кристаллах металлов со структурой ОЦК (рис. 3.6) атомы расположены в восьми вершинах и центре элементарной ячейки.

Каждая из восьми вершин элементарной ячейки входит одновременно в восемь ячеек, поэтому на одну ячейку приходится по $1/8$ части атома. Всего число атомов для одной элементарной ячейки составляет $8(1/8) + 1 = 2$. Следовательно, число формульных единиц равно двум. Каждый атом в структурах такого типа окружен восемью атомами, следовательно, координационное число равно 8.

Каждый из восьми соседних атомов, окружающих данный атом, расположен в вершине куба, следовательно, координационный полиэдр — куб.

Плотность кристалла рассчитывается путем деления массы атомов в элементарной ячейке на ее объем:

$$\rho = M(\text{Ba})Z/a^3N_A = (0,1373 \cdot 2)/(0,502^3 \cdot 10^{-27} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 3605,7 \text{ кг/м}^3.$$

Для получения плотности в кг/м^3 молярную массу кристаллического бария Ва выражаем в кг/моль : $M(\text{Ba}) = 0,1373 \text{ кг/моль}$. Чтобы найти массу одного атома Ва, надо молярную массу разделить на число Авогадро. Масса элементарной ячейки m будет равна массе Z атомов:

$$m = M(\text{Ba})Z/N_A.$$

Так как элементарная ячейка представляет собой куб, то расстояние d от вершины до центра куба равно

$$d = a\sqrt{3}/2 = 0,502 \cdot 1,723/2 = 0,4345 \text{ нм}.$$

Это и есть кратчайшее расстояние между атомами Ва, так как расстояние между вершинами куба больше и составляет $0,502$ нм. За эффективный радиус атома принимается половина кратчайшего расстояния. Следовательно, в случае кристалла бария он равен $0,4345/2 = 0,2172$ нм.

Ответ. $Z = 2$, координационное число равно 8, координационный полиэдр — куб, $\rho = 3605,7 \text{ кг/м}^3$, кратчайшее расстояние между атомами — $0,4345$ нм, эффективный радиус атома — $0,2172$ нм.

№ 3.6 [С] (учебник, № 3.6). Приведите основные характеристики (число формульных единиц в элементарной ячейке, координационное число, координационный полиэдр) для металла Al, имеющего структуру ГЦК ($a = 0,40495$ нм). Изобразите элементарную ячейку и рассчитайте плотность, кратчайшее расстояние между атомами и эффективный радиус атома.

Решение. В кристаллах металлов со структурой ГЦК (рис. 3.7) атомы расположены в восьми вершинах и шести центрах граней элементарной ячейки.

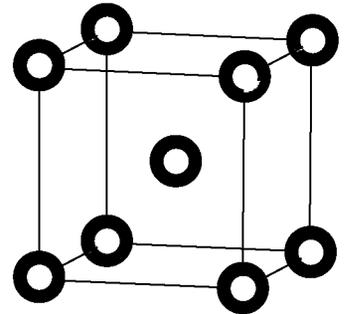


Рис. 3.6. Объемно-центрированная кубическая упаковка

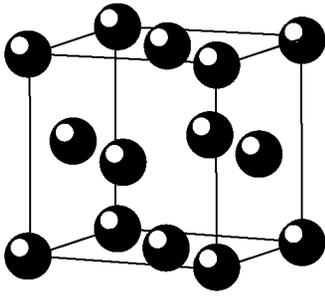


Рис. 3.7. Гранецентрированная кубическая упаковка

Каждая из восьми вершин элементарной ячейки входит одновременно в восемь ячеек, поэтому на одну ячейку приходится по $1/8$ части атома. Каждый из атомов в центре грани элементарной ячейки входит одновременно в две ячейки, поэтому на одну ячейку приходится по $1/2$ части атома. Всего число атомов для одной элементарной ячейки составляет $8(1/8) + 6(1/2) = 4$. Следовательно, число формульных единиц равно четырем.

Каждый атом в структурах такого типа окружен 12 атомами, следовательно, координационное число $KЧ = 12$. Каждый из 12 соседних атомов, окружающих данный атом, расположен в вершине кубооктаэдра, следовательно, координационный полиэдр — кубооктаэдр.

Плотность кристалла рассчитывается путем деления мольной массы атомов $M(\text{Al})$ в элементарной ячейке с числом атомов Z на ее объем a^3 и число Авогадро N_A :

$$\rho = M(\text{Al})Z/a^3N_A = (0,027 \cdot 4)/(0,40495^3 \cdot 10^{-27} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 2701,6 \text{ кг/м}^3.$$

Для получения плотности в единицах кг/м^3 молярную массу металла Al выражаем в единицах кг/моль : $M(\text{Al}) = 0,027 \text{ кг/моль}$. Чтобы найти массу одного атома Al, надо молярную массу $M(\text{Al})$ разделить на число Авогадро N_A . Масса m элементарной ячейки из Z атомов будет равна

$$m = M(\text{Al})Z/N_A.$$

Так как элементарная ячейка представляет собой куб, то кратчайшее расстояние d от вершины куба до центра грани куба равно половине диагонали квадрата:

$$d = a\sqrt{2}/2 = 0,40495 \cdot 1,414/2 = 0,2863 \text{ нм}.$$

Это и есть кратчайшее расстояние между атомами Al, так как расстояния между вершинами куба больше и составляет 0,40495 нм. За эффективный радиус r атома принимается половина кратчайшего расстояния, следовательно, он равен

$$r = d/2 = 0,2863/2 = 0,14315 \text{ нм}.$$

Ответ. $Z = 4$, координационное число равно 12, координационный полиэдр — кубооктаэдр, $\rho = 2701,6 \text{ кг/м}^3$, кратчайшее расстояние между атомами — 0,2863 нм, эффективный радиус атома $r(\text{Al}) = 0,14315 \text{ нм}$.

№ 3.7 [В] (учебник, № 3.7). Определите тип кристаллической структуры ОЦК или ГЦК для заданного металла по известной плотности и параметру элементарной кубической ячейки: Rh ($12\,411 \text{ кг/м}^3$, 0,38045 нм). Рассчитайте эффективные радиусы атомов.

Решение. По приведенным в задаче данным можно рассчитать число формульных единиц в одной элементарной ячейке кристаллической решетки и по нему определить тип структуры: для ОЦК $Z = 2$, для ГЦК $Z = 4$. Из формулы для нахождения плотности вещества по параметру элементарной ячейки кубической кристаллической решетки $\rho = MZ/a^3N_A$ получаем уравнение для расчета числа формульных единиц Z :

$$Z = \rho a^3 N_A / M.$$

Подставляя значения, соответствующие металлу родию Rh, получаем

$$Z = (12\,411 \cdot 0,38045^3 \cdot 10^{-27} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / 0,1029 = 3,998 \approx 4.$$

Следовательно, для Rh тип кристаллической структуры — ГЦК. В решетке элементарной ячейки ГЦК кратчайшее расстояние d между атомами равно расстоянию от вершины до центра грани куба:

$$d = a\sqrt{2}/2 = 0,38045 \cdot 1,414/2 = 0,26898 \text{ нм.}$$

За эффективный радиус r атома принимается половина кратчайшего расстояния, следовательно, он равен

$$r = d/2 = 0,26898/2 = 0,13449 \text{ нм.}$$

Ответ. У металла родия Rh тип кристаллической структуры — ГЦК, эффективный радиус атома — 0,13449 нм.

Задачи для самостоятельного решения

№ 3.8 [А]. Какой тип связи характерен для кристаллов следующих химических соединений:

Вариант	1	2	3	4	5
Соединение	NaCl	C (алмаз)	H ₂ O	Cu	C (графит)

№ 3.9 [В]. Рассчитайте эффективный радиус атома металла по приведенным ниже данным:

Вариант	1	2	3	4	5	6
Тип структуры	ОЦК	ГЦК	Алмаз	ГЦК	Алмаз	ОЦК
Параметр a , нм	0,531	0,608	0,5419	0,389	0,646	0,2885

№ 3.10 [С]. Определите тип возможной кристаллической структуры — ОЦК, ГЦК, NaCl, CsCl, ZnS — по приведенным ниже данным:

Вариант	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	9632	15 473	8345	16 547	9802
Параметр a , нм	0,364	0,509	0,543	0,3296	0,416
Формула	MgTl	Th	AlP	Nb	VC

№ 3.11 [С]. Определите тип возможной кристаллической структуры — ОЦК, ГЦК, CsCl, ZnS — по приведенным ниже данным:

Вариант	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	7871	15 473	2420	16 547	5860
Параметр a , нм	0,364	0,509	0,543	0,3296	0,2865
Формула	MgTl	Th	AlP	Nb	NiAl

№ 3.12 [D]. Для приведенных превращений кристаллических структур выскажите аргументированные предположения, в каких условиях (при высоких давлениях или температурах) они возможны:

Вариант	1	2	3
Превращение	C(графит) → C(алмаз)	Структурный тип ZnS → структурный тип NaCl	Структурный тип CsCl → структурный тип NaCl

Глава 4

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

После усвоения материала главы 4 студент должен:

знать

- как использовать связь периодической таблицы химических элементов с электронным строением атомов;
- как применять классификацию химических элементов и строение атомов для объяснения свойств веществ;
- какова связь химических свойств элементов с их положением в периодической таблице;
- периодические и непериодические свойства химических элементов и их соединений;

уметь

- классифицировать химические элементы в зависимости от электронного строения атомов на основе периодической таблицы химических элементов;
- давать сравнительные характеристики физико-химических свойств химических элементов одной группы или одного периода;

владеть

- навыками определения характеристик химических элементов (электронное строение, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность) в зависимости от их положения в периодической системе химических элементов;
 - методами сопоставления физико-химических свойств химических элементов и их соединений для элементов одной группы или одного периода периодической таблицы.
-

Основные понятия

В 1869 г. русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907) обнародовал результаты своих исследований по классификации химических элементов. Главным итогом его работы стало открытие **периодического закона**. Это позволило Д. И. Менделееву не только описать свойства известных к этому времени 63 химических элементов, но и предсказать свойства 12 еще не открытых химических элементов. Таким образом стало известно о существовании в природе *периодической системы химических элементов*.

На основе открытого им закона Менделеев предложил несколько вариантов *периодических таблиц*, в любой из которых он ввел такие понятия, как *период* и *группа*. По этим координатам в периодической таблице, как по карте, можно не только найти любой элемент, но и дать характеристику

свойств его атома и веществ, образуемых этим элементом.

Периодичность в свойствах химических элементов в зависимости от их атомной массы отмечали и другие ученые. Так, еще до рождения Д. И. Менделеева немецкий ученый И. В. Дёберейнер в 1821 г. установил **правило триад**. Согласно этому правилу в триадах сходных по свойствам элементов *атомный вес среднего равен полусумме атомных весов крайних*. Этому правилу подчинялись триады кальций — стронций — барий, литий — натрий — калий и некоторые другие, но правило не было универсальным.

В 1863 г. английский исследователь Дж. Ньюлендс обнаружил обнаруженный им в последовательности известных для того времени элементов **закон октав**: *повторение свойств каждого восьмого в ряду элементов*.

Таблицу, похожую на менделеевскую, и практически одновременно с Дмитрием Ивановичем опубликовал в Германии Ю. Л. Мейер.

Однако у открытия Менделеева имелось принципиальное отличие от всех прежних классификаций химических элементов. Предшественники Менделеева искали лишь явное сходство между элементами, поэтому создаваемые ими таблицы и графики были лишь формальными иллюстрациями. Кроме того, в эти таблицы помещались не все известные элементы. Так, например, в таблице Мейера не было места для такого важнейшего химического элемента, как водород.

Самое важное, однако, заключалось в том, что Менделеев открыл один из фундаментальных законов природы — *периодический закон*.

Ему подчиняются все существующие в природе элементы, и он служит основой для синтеза новых, не существующих на Земле элементов за пре-



Памятник Д. И. Менделееву в Санкт-Петербурге на фоне одного из вариантов периодической таблицы

Источник:

http://library.kuzstu.ru/method/vv_mendeleev/index6.htm



Иоганн Вольфганг Дёберейнер
(1780—1849)

Источник: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Дёберейнер,ИоганнВольфганг>



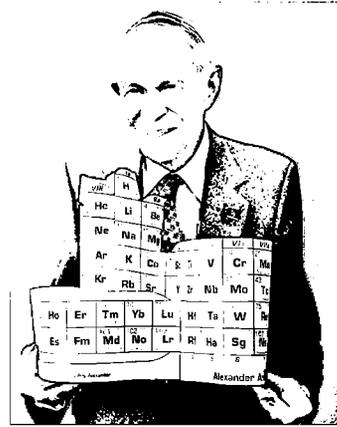
Джон Александр Рейна Ньюлендс
(1837—1898)

Источник: <http://diletant.ru/blogs/3871/3792>



Юлиус Лотар Мейер (1830–1895)

Источник: www.liveinternet.ru/users/kakula/post180675858



Гленн Теодор Сиборг (1912–1999)

Источник: <http://allperiodictables.com/ClientPages/AAEpages/aaeHistory.html>

делами периодической таблицы времен открытия этого универсального закона. Подтверждением тому являются успехи в синтезе трансурановых элементов, завершающих седьмой период, названных в честь выдающихся ученых и мест открытия новых элементов: сиборгий (Sg), борий (Bh), хассий (Hs), дармштадтий (Ds), мейтнерий (Mt), рентгений (Rg), коперниций (Cn), флёрвий (Fl).

Элемент *сиборгий* назван в честь американского химика и физика Гленна Сиборга.

Г. Т. Сиборг — соавтор открытия и получения целого ряда химических элементов: америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия.

Элемент *борий* назван в честь Нильса Бора. Вероятно, нет необходимости представлять Нильса Бора, так же как и Альберта Эйнштейна. Посвященный им объединенный памятник (представлен на рисунке) существует в Москве.



**Альберт Эйнштейн (1879–1955)
и Нильс Хенрик Давид Бор
(1885–1962)**

Элемент *хассий* назван в честь немецкой земли Гессен (*Hassia* — латинское название средневекового княжества Гессен, центром которого был Дармштадт), где этот элемент был синтезирован. Элемент *дармштадтий* увековечивает город своего рождения на Земле.

Элемент *мейтнерий* назвали по имени немецкого химика Лизы Мейтнер. Вместе с Отто Ганном она открыла деление ядер урана.

Элемент *рентгений* назван в честь В. К. Рентгена. Ученому принадлежит честь первооткрывателя неизвестных до той поры науке невидимых X-лучей, способных проникать сквозь различные препятствия. Это событие и его обсуждение широкой научной общественностью стали предтечей открытия радиоактивности. Впослед-



Лиза Мейтнер (1878–1968)

Источник: <http://www.mpg.de/947191/person9>



**Вильгельм Конрад Рентген
(1845–1923)**

Источник: www.romantischestrassen.de/typo3temp/pics/bf40925e10.jpg

ствии X-лучи стали называться рентгеновскими лучами. Они используются во многих отраслях человеческой деятельности от технологических производств до медицины включительно.

Элемент *коперниций* назван в честь Николая Коперника, 500-летие которого отмечалось незадолго до открытия элемента.

Элемент *флёрвий* назван в честь выдающегося российского физика-ядерщика Георгия Николаевича Флёрва, открывшего вместе с К. А. Петряком спонтанное деление ядер урана. Кроме этого открытия Г. Н. Флёрв был активным участником обнаружения и синтеза химических элементов под номерами 102–110.

Именно периодический закон составляет сегодня основу любой современной классификации периодичности свойств химических элементов и является инструментом предсказания свойств еще не открытых элементов.



**Николай Коперник (1473–1543)
(реконструкция по черепу)**

Источник: www.astronet.ru/db/msg/1226289/cop3.jpg.html



**Георгий Николаевич Флёрв
(1913–1990)**

Источник: <http://museum.jinr.ru/jinr/Flerov.htm>

Примеры решения задач

№ 4.1 [А] (учебник, № 4.2). Объясните, используя знания об электронном строении атомов, почему в первом периоде периодической таблицы Д. И. Менделеева содержатся только два элемента.

Ответ. Согласно электронному строению атомов первый уровень содержит только один подуровень $1s$. В соответствии с принципом Паули на подуровне $1s$ количество электронов максимально может быть только два (для третьего электрона было бы совпадение одного из квантовых чисел с предыдущими двумя). Следовательно, на первом энергетическом уровне могут располагаться или один, или два электрона. Возможны только две электронные конфигурации атомов первого периода — $1s^1$ и $1s^2$. Этим конфигурациям отвечают, соответственно, атомы водорода $H [1s^1]$ и гелия $He [1s^2]$, расположенные в первом периоде периодической таблицы Д. И. Менделеева.

№ 4.2 [В] (учебник, № 4.4). Для каких элементов (s -, p - или d -элементов) одного и того же периода характерно наибольшее изменение характера химических свойств?

Ответ. Для выяснения характера изменения свойств в каком-либо ряду элементов нужно сравнивать первый и последний члены данного ряда. В каждом периоде может быть только два s -элемента. В первом периоде это водород и гелий, а в остальных — два химически активных металла: щелочной и щелочноземельный. Об изменении химических свойств можно говорить только в случае водорода и гелия: водород — активный неметалл, гелий — тоже неметалл, но химически инертен. Для d -элементов и начала, и конца ряда основными свойствами являются свойства металлов. Однако в случае p -элементов изменение химических свойств в ряду — наибольшее. Ряды p -элементов четвертого — седьмого периодов начинаются металлами, а заканчиваются инертными газами (Ar , Kr , Xe , Rn), перед которыми находятся активные неметаллы (Cl , Br , I , At).

№ 4.3 [А]. Какой физический смысл имеет порядковый номер элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева?

Ответ. Смысл порядкового номера был раскрыт английским исследователем Генри Мозли в 1915 г. Он обнаружил прямое соотношение между



Генри Мозли (1887—1915) в лаборатории в Оксфорде

Источник: www.aip.org/history/exhibits/rutherford/sections/alpha-particles-atom.html

длиной волны λ характеристического рентгеновского излучения в спектрах элементов, взятых по возрастанию их порядкового номера Z :

$$(1/\lambda)^{1/2} = aZ + b.$$

Чем больше атомная масса металла, тем больше длина волны полос испускания в рентгеновском спектре. Этот факт напрямую указывал, что порядковый номер Z является зарядом ядра, определяющим строение электронной оболочки атомов химических элементов.

Открытие Г. Мозли привело к современной формулировке периодического закона.

Свойства химических элементов, а также форма и свойства соединений этих элементов зависят от заряда ядра атома и периодически повторяющегося расположения окружающих его электронов.

При такой трактовке исчезают противоречия в последовательности расположения в периодической системе известных к тому времени химических элементов. Элементы с меньшей молекулярной массой стоят после элементов с большей атомной массой: Ar (ат. масса 39,9) и K (ат. масса 39,91), Te (127,6) и I (126,9), Co (58,9) и Ni (58,7).

Задачи для самостоятельного решения

№ 4.4 [A]. Приведите три примера предсказанных Д. И. Менделеевым химических элементов и найденных впоследствии экспериментально.

№ 4.5 [B]. Как по положению элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева определить химические формулы возможных оксидов и гидридов данного химического элемента?

№ 4.6 [C]. Во втором периоде таблицы Д. И. Менделеева между элементами бор В (неметалл) и неон Ne (инертный газ) находятся еще четыре элемента. Почему в первом периоде между элементами водород H (неметалл) и гелий He (инертный газ) нет других элементов?

№ 4.7 [B]. Дайте определения понятиям «период» и «группа» химических элементов, приведите примеры групп химических элементов с характерными названиями.

№ 4.8 [B]. Как номер группы в таблице Д. И. Менделеева связан с максимально и минимально возможными степенями окисления атомов химических элементов, расположенных в данных группах?

№ 4.9 [D]. Кроме периодов и групп, в периодической системе существуют еще и «диагонали». Приведите пример диагонального сходства и укажите общие свойства химических элементов, входящих в состав одной диагонали.

№ 4.10 [D]. Периодическую зависимость химических элементов можно изобразить не только на плоскости, но и в объеме. Приведите пример такого представления или предложите свой вариант.

Глава 5

МЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЕ

После усвоения материала главы 5 студент должен:

знать

- положение s -, p -, d -, f -металлов в периодической таблице химических элементов;
- физические и химические свойства металлов, характерные для большинства и для отдельных металлов;
- методы получения металлов из руд и методы очистки металлов;

уметь

- пользоваться сведениями о физико-химических свойствах металла и их положении в периодической таблице химических элементов;
- составлять схемы получения металлов из руд;
- составлять уравнения химических реакций взаимодействия металлов с неметаллами, растворами кислот, щелочей и солей;

владеть

- навыками составления основных характеристик металлов (электронное строение, основные физико-химические свойства) по положению в периодической таблице химических элементов;
 - методами составления уравнений получения металлов из руд и реакций взаимодействия металлов с неметаллами, растворами кислот, щелочей и солей.
-

Основные понятия

Если в периодической таблице провести диагональ от водорода к радону, то основная масса элементов, расположенных ниже этой диагонали, будет являться **металлами**. Простые вещества металлов обладают такими общими физическими свойствами, как специфический металлический блеск, пластичность, ковкость, хорошая теплопроводность. За исключением ртути, металлы являются твердыми веществами. Элементы-металлы встречаются во всех ныне известных типах s -, p -, d -, f -элементов. Деление на s -, p -, d -, f -металлы обусловлено строением электронных оболочек. Внешними энергетическими подуровнями, которые заполняются электронами, являются соответственно s -, p -, d -, f -подуровни.

В химических реакциях металлы, как правило, являются восстановителями и либо образуют при этом свободные катионы, либо входят в состав сложных частиц в качестве центрального атома с положительной или нулевой степенью окисления. Обычно **металлы не проявляют отрицательных степеней окисления** (редкими исключениями являются некоторые комплексные соединения и интерметаллиды).

Из 14 s -элементов периодической системе 12 являются металлами. Из 42 p -элементов к металлам относят 15. Все 40 d -элементов и все 28 f -эле-

ментов представляют собой металлы. Металлы от неметаллов и полупроводников отличает хорошая электрическая проводимость. Следует обратить внимание на то, что с повышением температуры электрическая проводимость падает, а вблизи абсолютного нуля металлы обладают сверхпроводимостью. Причина металличности s -элементов состоит в том, что у них на внешнем электронном уровне содержится только один или два электрона. Исключение среди s -элементов 1-й и 2-й групп составляют водород H и гелий He, которые не относятся к металлам. Внешние электроны экранированы от влияния ядра более глубоко лежащими полностью заполненными электронными оболочками. Поэтому s -элементам энергетически выгодно при взаимодействии отдать электроны с внешних оболочек и остаться в стабильной конфигурации катиона с полностью укомплектованными электронными оболочками.

Проявление металличности у p -элементов характерно для тех из них, у которых на внешней p -оболочке мало электронов (1–3). В этом случае энергетически выгодно их отдать. В том случае, когда электронов много, энергетически выгодно электроны принять до полного заполнения оболочки. Из 35 химически активных p -элементов примерно половина должна проявлять металлические свойства (семь p -элементов являются инертными газами).

Слово «примерно» возникает потому, что у некоторых p -элементов, называемых *полуметаллами*, энергетические параметры отдачи и приема электронов с внешнего энергетического уровня настолько близки, что в зависимости от условий они могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства. К полуметаллам относят Si, B, Ge, As, Sb, Te. По своим химическим свойствам полуметаллы являются неметаллами, но по типу проводимости относятся к полупроводникам.

Металличность d - и f -элементов определяется тем, что на внешних уровнях у них остаются только один или два электрона, которые они отдают в химических реакциях, проявляя металлические свойства. Одинаковое количество электронов определяло и одинаковую степень окисления при химических взаимодействиях. По этой причине долгое время не могли отделить один элемент от другого, и одно время количество f -элементов доходило до 75. Например, долгое время существовал элемент дидим, оказавшийся впоследствии смесью сразу трех химических элементов. Трудность разделения определяется тем, в атомах d - и f -элементов заполняются электронами внутренние электронные оболочки.

Примеры решения задач

№ 5.1 [С] (учебник, № 5.5). Какие физико-химические свойства характерны для большинства металлов, а какие — только для отдельных металлов? Приведите примеры.

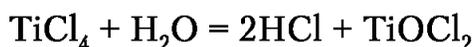
Ответ. Большинство металлов взаимодействует с кислородом, водой и активными галогенами. Интенсивность такого взаимодействия может быть различной, но типичными продуктами при этом являются оксиды, гидроксиды и соли. Для большинства металлов также характерно взаимодействие с кислотами с образованием солей и газообразных продуктов восстановления кислот (прежде всего водорода, а также, в случае азотной



Рис. 5.1. Образование дыма TiOCl_2 при воздушном гидролизе TiCl_4

Источник: http://chemistry-chemists.com/N3_2012/U3/img/Ti1.html

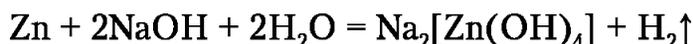
При взаимодействии с парами воды, содержащимися в воздухе, TiCl_4 гидролизуется (рис. 5.1) с образованием плотного едкого дыма — смеси паров соляной кислоты и тонкодисперсной пыли оксохлорида титана TiOCl_2 :



Металлический алюминий при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образует не соль, а нерастворимый в кислоте оксид, пленка которого на его поверхности предотвращает дальнейшее взаимодействие (*пассивирует* металл):



Металлический цинк растворяется в щелочах с выделением водорода:



№ 5.2 [С] (учебник, № 5.6). Какие металлы наиболее распространены в земной коре? По какому принципу металлы подразделяются на редкие и рассеянные?

Ответ. Распространение элементов в земной коре (рис. 5.2) характеризуется величиной их *кларка* — среднего содержания в массовых процентах от массы земной коры. Первые 10 металлов по величине кларка (в массовых процентах) располагаются в следующей последовательности: Al (7,45), Fe (4,20), Ca (3,25), Na (2,40), K (2,35), Mg (1,35), Ti (0,410), Mn (0,61), Rb (0,029), Ba (0,026).

В группе цветных металлов выделяется несколько семейств, среди которых особую роль играют *редкие* и *рассеянные* металлы. В эту группу входит около 50 химических элементов, находящихся в природе в относительно малых количествах (тысячные доли процента от массы земной коры), вследствие чего они и получили название «редкие». Те из них, которые не образуют собственных минералов и находятся в виде примесей в рудах, называются «рассеянные». Добыча таких металлов — очень сложная технологическая задача. Но технологии XXI в. требуют вовлечения все больших количеств лития, вольфрама, молибдена и других членов этого семейства

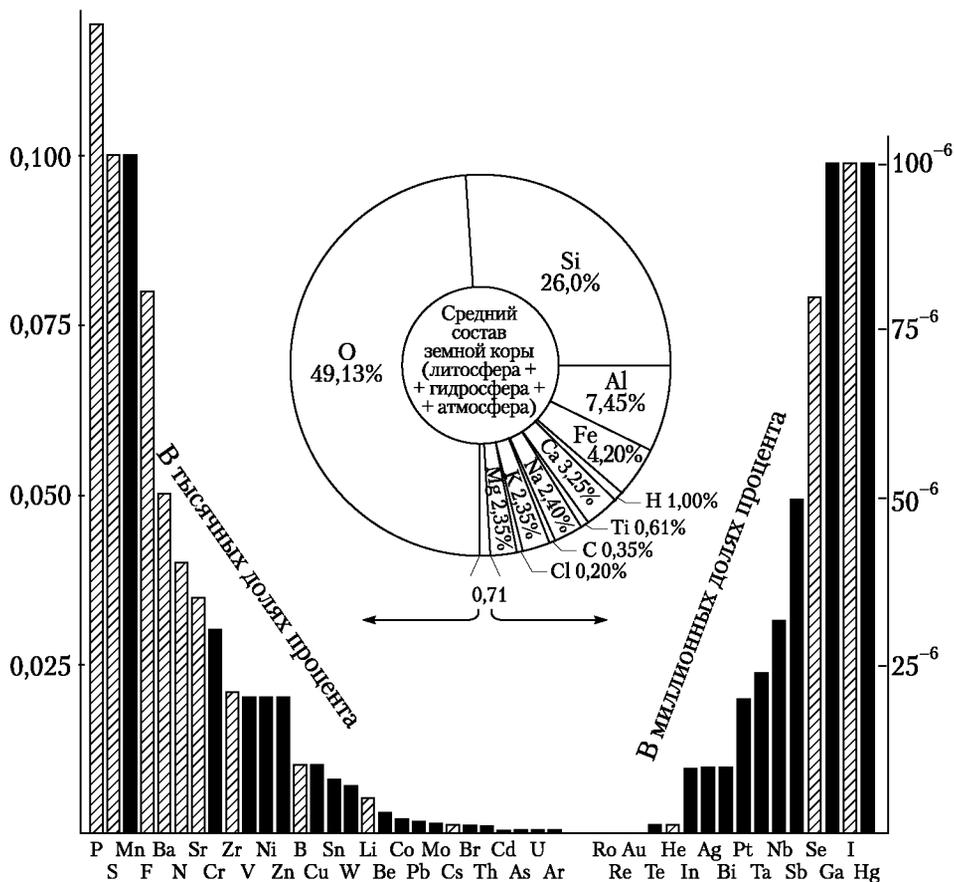


Рис. 5.2. Содержание элементов в земной коре

Источник: <http://geoman.ru/books/item/f00/s00/z0000065/st005.shtml>

в инженерную практику. Химия и металлургия в настоящее время успешно справляются с этой задачей.

№ 5.3 [С] (учебник, № 5.7). Перечислите основные методы получения металлов из руд.

Ответ. Процессы получения металлов из руд классифицируются по двум критериям: 1) применяемый восстановитель; 2) условия проведения процесса.

По первому критерию различают следующие методы.

- **Металлотермия** – вытеснение металла более активным (рис. 5.3) металлом.

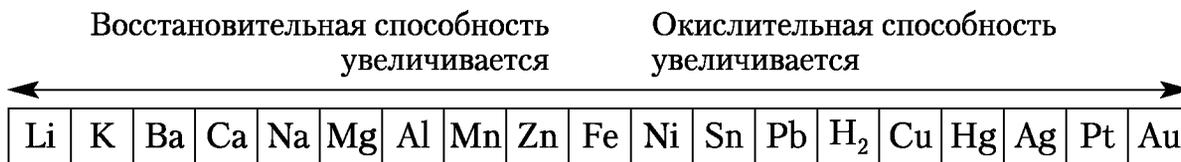
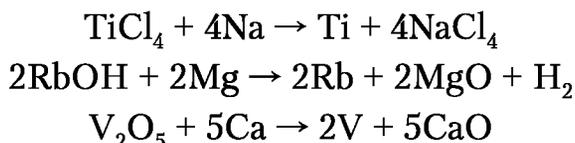


Рис. 5.3. Ряд активности металлов

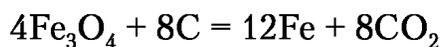
Источник: http://ra-psp.ru/site_sections/services/interior_ads/stands_for_education/school_stands

Металлотермией получают в чистом виде те металлы, стоимость которых выше стоимости металлов-восстановителей Al, Mg, Ca, Na и др.:

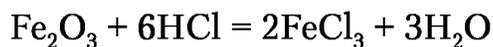


- *Восстановление неметаллами* металлов из природного сырья.

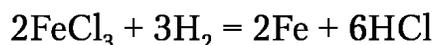
Широко известно, например, восстановление углем железа из железосодержащих руд:



Можно превратить руду сначала в хорошо растворимую соль:



Затем водородом восстановить железо из его соли:



Этот метод лежит в основе современного способа получения железа в виде окатышей, содержащих до 96% чистого железа.

Довольно часто используют водород в лабораторных условиях для восстановления чистого металла из его соединений, например меди из оксида CuO (рис. 5.4):

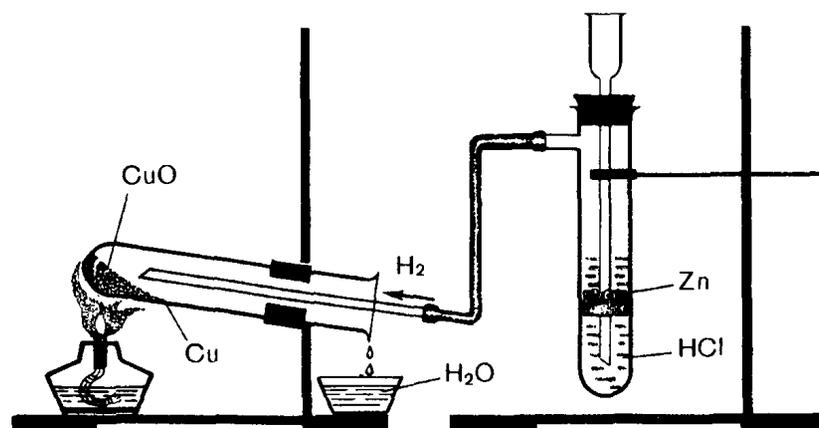
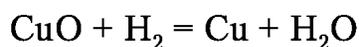


Рис. 5.4. Восстановление водородом меди из оксида CuO в лаборатории

Источник: www.100-bal.ru/fizika/34741/index.html

- *Электрометаллургия* — восстановление металлов из природного сырья электрическим током (рис. 5.5) путем электролиза расплавов или растворов.



Рис. 5.5. Цех производства получения алюминия электролизом

Источник: <http://sdelanounas.ru/blogs/28178>

По второму критерию различают следующие методы.

• *Гидрометаллургия* — процессы в водных растворах. Пример — обработка слабой серной кислотой руды, содержащей медь в виде оксида CuO (рис. 5.6):

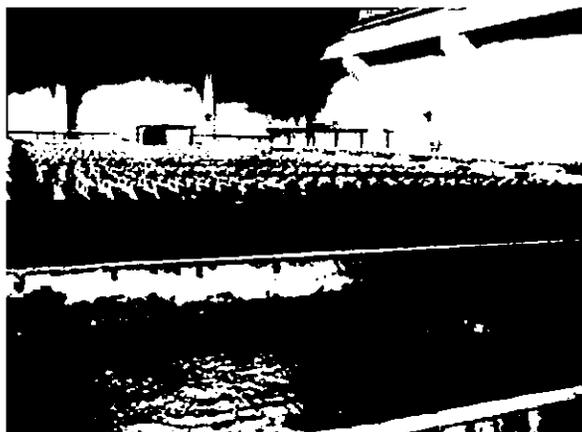
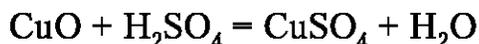


Рис. 5.6. Гидрометаллургическое производство меди

Источник: <http://taiyi.biz/Ch/ProductView.asp?ID=99&SortID=153>

• *Пирометаллургия* (процессы при высоких температурах) была известна еще несколько тысячелетий назад. На рис. 5.7 показана схема метода, применявшегося египтянами. Средний «металлург» обеспечивает тщательное постоянное перемешивание. Для повышения температуры процесса и успешного его завершения необходимо интенсивное поступление кислорода, поэтому при помощи ног двое помощников обеспечивают «кислородное дутье».

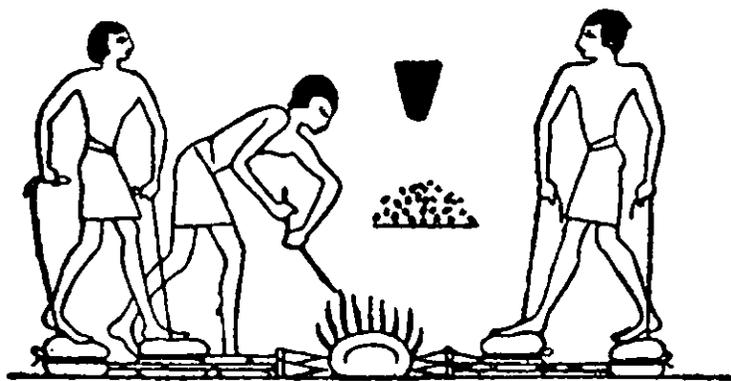
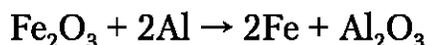


Рис. 5.7. Выплавка железа в Древнем Египте

Источник: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/108584/Металлургия>

Для процессов вытеснения металлов из оксидов и солей более активными чистыми металлами при высоких температурах используется также термин *металлотермия*. На рис. 5.8 показан способ сварки рельсов методом *алюмотермии*. В качестве исходного сырья берется *термит* — смесь алюминиевого порошка с оксидом железа(III):



При поджигании, чаще всего электрическим импульсом, начинается экзотермический процесс, в результате которого происходит сварка или ликвидация изъян на рельсах.



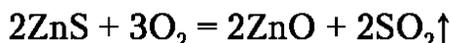
Рис. 5.8. Металлотермитная сварка рельсов

Источник: <http://funfix.ru/post/47203>

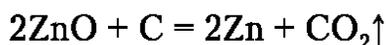
№ 5.4 [В] (учебник, № 5.8). Приведите схему получения цинка из минерала сфалерита (основной компонент ZnS) и напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Ответ. Традиционный пиromеталлургический способ получения цинка из сфалерита включает в себя следующие стадии.

1. Обжиг сырья:



2. Восстановление оксида цинка коксом при температурах 1200–1300°C:



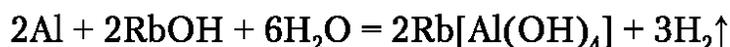
Получающийся сернистый газ может быть использован для получения серной кислоты, а из примесей, входящих в состав сфалерита, извлекают сопутствующий цинку кадмий.

№ 5.5 [Д] (учебник, № 5.9). Чем отличаются продукты реакций металлов со щелочами, полученные при сплавлении и при реакции с растворами?

Ответ. При сплавлении амфотерных металлов со щелочами образуются соль щелочного металла и кислородсодержащей кислоты сплавленного со щелочью металла, оксид щелочного металла и водород. Например, так образуется метаалюминат рубидия:



При проведении реакции в водном растворе образуются комплексная соль растворяющегося амфотерного металла (в приведенном примере — тетрагидроксиалюминат рубидия $Rb[Al(OH)_4]$) и водород:



Задачи для самостоятельного решения

№ 5.6 [А]. Имеется два одинаковых по длине и сечению отрезка металлического провода: один — медный, другой — алюминиевый. Плотность меди — 8,42 г/см³, плотность алюминия — 2,70 г/см³. В каком из проводов больше атомов? Во сколько раз больше?

№ 5.7 [С]. Объясните, какие свойства конструкционного материала используются при создания термопары (рис. 5.9) из сплава самого легкого



Рис. 5.9. Термопара

Источник: <http://vink.pp.ua/termopara.html>

металла 6-й группы периодической таблицы с самым легким металлом 10-й группы?

№ 5.8 [А]. Какая важная характеристика планет, например планеты Земля (рис. 5.10), определяется наличием в их составе большой массы свободных металлов?



Рис. 5.10. Свойство планеты Земля, обусловленное наличием в ее недрах большой массы металлов

Источник: <http://vsellennaya.ru/uncategorized/magnitnyie-polya-planet-solnechnoy-sistemyi.html>

№ 5.9 [С]. Какие продукты могут получаться при взаимодействии щелочноземельных металлов, например кальция (рис. 5.11), с водой? Приведите примеры, напишите уравнения реакций, используя метод электронно-ионного баланса.

№ 5.10 [В]. Напишите реакции взаимодействия металлов с элементарными окислителями — кислородом, хлором, серой, в результате которых получаются: а) соединения с ионной связью; б) соединения с ковалентной полярной связью.



Рис. 5.11. Взаимодействие кальция с водой, в которую добавлен фенолфталеин

Источник: <http://chemistry-chemists.com/Video9.html>

№ 5.11 [В]. Почему амфотерные элементы-металлы более склонны к реакциям с кислотами, а не со щелочами? Приведите примеры взаимодействий таких металлов с кислотами и щелочами, в ходе которых выделяется водород.

№ 5.12 [С]. При взаимодействии металлов с какими кислотами основным газообразным продуктом реакции является не водород, а оксид неметалла? Приведите примеры уравнений соответствующих реакций, определите стехиометрические коэффициенты в этих уравнениях методом электронно-ионного баланса.

№ 5.13 [В]. Напишите реакции взаимодействия металлов с элементарными окислителями, в результате которых получают: а) легколетучий продукт, содержащий металл; б) жидкий продукт, содержащий металл.

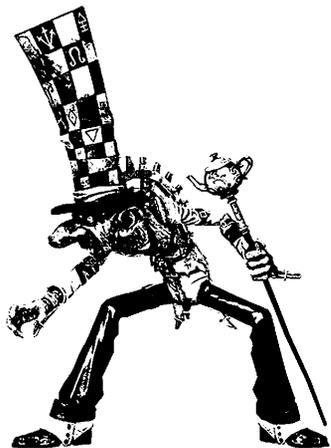


Рис. 5.12. Один из вариантов изображения Болванщика, или Шляпника

Источник: <http://vk.com/wall-43640292?own=1>

№ 5.14 [С]. Водород, кремний и кокс — типичные неметаллы. Тем не менее они вместе с рудами являются основой сырьевой базы металлургии. С какой целью они используются в металлургии?

№ 5.15 [D]. Имеется амальгама, содержащая небольшие количества цинка и олова. Извлечение примесей этих металлов и получение чистой ртути осуществляют взбалтыванием амальгамы с водной суспензией сульфата металла, соединения которого вызывают «болезнь сумасшедшего шляпника» (Шляпник — персонаж из сказки Л. Кэрролла «Алиса в Стране чудес», рис. 5.12).

Напишите уравнения протекающих при этом химических реакций и объясните суть происходящих при этом процессов.

Глава 6

СВОЙСТВА s-МЕТАЛЛОВ

После усвоения материала главы 6 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач знания об электронном строении щелочных и щелочноземельных s-металлов и их положении в периодической таблице химических элементов;

- физические и химические свойства s-металлов;
- форму нахождения s-металлов в природе;
- методы получения s-металлов из руд;
- применение s-металлов в технике;

уметь

- оценить важность физико-химических свойств s-металлов;
- составлять уравнения химических реакций взаимодействия s-металлов с различными веществами;
- использовать знания о методах получения s-металлов из руд и применении их в технике для решения практических задач;

владеть

- сведениями о физических и химических свойствах s-металлов;
- навыками составления уравнений химических реакций взаимодействия s-металлов с водородом, кислородом, азотом, серой, галогенами, водой, растворами кислот.

Основные понятия

Щелочные и щелочноземельные металлы начинают каждый период периодической системы. Такое их положение в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева связано с тем, что на внешнем электронном энергетическом уровне щелочные металлы имеют всего один валентный электрон, а щелочноземельные элементы — два электрона. Сокращенные электронные формулы щелочных металлов (металлов 1-й группы периодической таблицы) имеют следующий вид:

[Электронная структура инертного газа] ns^1 .

Конкретно для каждого элемента 1-й группы — ${}_{3}\text{Li}$: [He] $2s^1$; ${}_{11}\text{Na}$: [Ne] $3s^1$; ${}_{19}\text{K}$: [Ar] $4s^1$; ${}_{37}\text{Rb}$: [Kr] $5s^1$; ${}_{55}\text{Cs}$: [Xe] $6s^1$; ${}_{87}\text{Fr}$: [Rn] $7s^1$.

Сокращенные электронные формулы металлов 2-й группы периодической таблицы имеют следующий вид:

[Электронная структура инертного газа] ns^2 .

Конкретно для каждого элемента 2-й группы — ${}_{4}\text{Be}$: [He] $2s^2$; ${}_{12}\text{Mg}$: [Ne] $3s^2$; ${}_{20}\text{Ca}$: [Ar] $4s^2$; ${}_{38}\text{Sr}$: [Kr] $5s^2$; ${}_{56}\text{Ba}$: [Xe] $3s^2$; ${}_{88}\text{Ra}$: [Rn] $3s^2$.

В химических соединениях щелочные и щелочноземельные металлы сохраняют постоянную валентность, равную номеру своей группы. Щелочные металлы всегда одновалентны, а щелочноземельные металлы всегда двухвалентны. Бериллию и магнию соответствуют основания $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, не являющиеся щелочами. Свойства щелочных металлов простые вещества группы IА проявляют, начиная с кальция.

Физические и химические свойства *s*-металлов специфичны. Наиболее характерными физическими свойствами *s*-металлов являются их малая плотность, низкая температура плавления, плохая электропроводность и невысокая прочность. Специфическими свойствами среди этих металлов обладают бериллий и магний, которые используются как конструкционные материалы. Магний значительно улучшает свои конструкционные характеристики при легировании его алюминием и цинком.

Бериллий имеет высокую температуру плавления (1287°C), очень высокую удельную прочность, высокую теплоемкость и пластичность. Большая теплота плавления и испарения способствует его применению в качестве теплозащитного материала головных частей ракет и оболочек кабин космических кораблей. Бериллий потребляется атомной промышленностью как отражатель и замедлитель нейтронов (рис. 6.1) и как конструкционный материал.



Рис. 6.1. Академик Ю. Б. Харитон на фоне советской атомной бомбы. Нейтронный инициатор атомной бомбы был изготовлен из бериллия

Источник: www.mywebs.su/blog/people/18197.html

Цезий обладает весьма специфическими спектральными свойствами, которые используются в атомных стандартах времени. «Цезиевые часы» (рис. 6.2) необыкновенно точны: *отклонение в 1 с за 138 млн лет*. Действие таких часов основано на переходах между двумя состояниями атома цезия с параллельной и антипараллельной ориентацией собственных магнитных моментов ядра атома и валентного электрона. Этот переход сопровождается колебаниями со строго постоянными характеристиками (длина волны 3,26 см). В 1967 г. Международная генеральная конференция по мерам и весам установила: «Секунда — время, равное 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133».

Химические свойства *s*-металлов 1-й и 2-й групп, обусловленные их высокой восстановительной активностью, во многом схожи, однако каждая группа и каждый отдельный металл проявляют и специфические свойства.

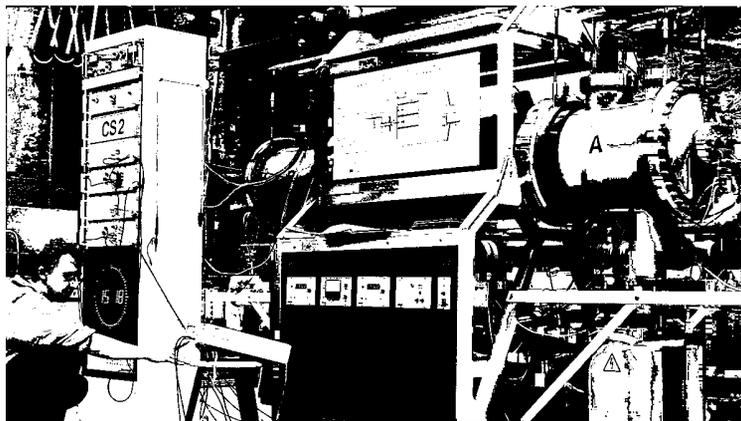


Рис. 6.2. Самые точные в мире цезиевые часы в Национальной физической лаборатории Великобритании

Источник: <http://ajc.su/nauchno-populyarnoe/atomnye-chasy-iz-npl-priznany-samyimi-tochnymi-v-mire>

Характерными химическими свойствами всех *s*-металлов являются их взаимодействия с кислородом, водой, галогенами. К специфическим свойствам можно отнести особую активность металлического цезия (самовозгорается на воздухе и реагирует с водой со взрывом) и значительную химическую пассивность компактных бериллия и магния (они покрываются защитной пленкой оксидов).

Щелочные металлы и их соединения придают определенной цвет окраске пламени:

- Li — карминно-красный;
- Na — желто-оранжевый;
- K — фиолетовый;
- Rb — буро-красный;
- Cs — розово-фиолетовый.

Щелочноземельные металлы и их соединения также можно обнаружить по характерной окраске пламени:

- Ca — кирпично-красный цвет;
- Sr — карминово-красный;
- Ba — желто-зеленый (яблочный).

Примеры решения задач

№ 6.1 [В] (учебник, № 6.2) Напишите электронные формулы атомов щелочных металлов и их ионов. Укажите наличие или отсутствие парамагнитных свойств у соответствующих частиц. Дайте объяснения.

Ответ. Электронные формулы щелочных металлов:



Электронные формулы ионов щелочных металлов:



Все свободные атомы щелочных металлов имеют по одному неспаренному электрону. Следовательно, все они парамагнитны. Все свободные ионы щелочных металлов не имеют неспаренных электронов. Следовательно, все они диамагнитны.

№ 6.2 [В] (учебник, № 6.3). Напишите электронные формулы атомов щелочноземельных металлов в основном и возбужденном состояниях. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей и геометрию трехатомных молекул типа MX_2 , образованных атомами щелочноземельных металлов.

Ответ. Электронные формулы щелочноземельных металлов в основном состоянии:



Электронные формулы щелочноземельных металлов в возбужденном состоянии:



Возбуждение атомов щелочноземельных металлов трансформируется в состояние с sp -гибридизацией. Гибридные sp -орбитали расположены в пространстве под углом 180° и геометрически трехатомные молекулы типа MX_2 , образованные атомами щелочноземельных металлов, будут являться линейными структурами.

№ 6.3 [С] (учебник, № 6.5). Почему s -металлы не встречаются в природе в самородном состоянии? Назовите основные минералы s -металлов.

Ответ. В природе s -металлы в виде простых веществ не встречаются в силу их высокой химической активности по отношению к кислороду и воде. Щелочные металлы входят в состав магматических горных пород — полевых шпатов, нефелинов, пироксена и др. — в форме алюмосиликатов. Алюмосиликаты — нерастворимые соединения. Эти породы можно рассматривать как химические соединения, получившиеся в результате сплавления оксидов щелочных металлов, кремния и алюминия.

Основными минералами щелочных s -металлов являются: NaCl — галит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — мирабилит (глауберова соль), KCl — сильвин, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ — сильвинит, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит.

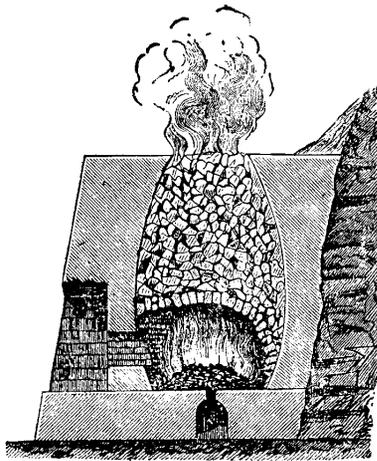
Основными минералами щелочноземельных s -металлов являются: CaF_2 — флюорит, CaCO_3 — кальцит, мел, известняк, мрамор, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, MgCO_3 — магнезит, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — бишофит, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ — доломит, BaSO_4 — барит, SrSO_4 — целестин.

№ 6.4 [С] (учебник, № 6.6). Опишите основные методы получения s -металлов из руд. Приведите уравнения химических реакций процесса получения кальция из известняка CaCO_3 .

Ответ. Литий и натрий получают в промышленных масштабах электролизом расплавов их солей (чаще всего — хлоридов) или гидроксидов. При этом металл выделяется на стальном катоде, а в качестве анода используется графит.

В отличие от натрия калий не удается получать электролизом расплава хлорида, так как он очень хорошо растворяется в расплавленном хлориде и не всплывает на поверхность. Дополнительную трудность создает образование надпероксида калия, который реагирует с металлическим калием со взрывом. Поэтому способ промышленного производства металлического калия заключается в восстановлении расплавленного хлорида калия металлическим натрием при температуре 850°C . Получение металлического кальция из известняка CaCO_3 может быть осуществлено следующим образом. На первой стадии обжигом (рис. 6.3) переводят карбонат кальция в оксид:





а



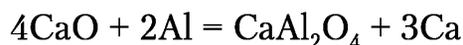
б

Рис. 6.3. Печи для обжига известняка:

а – XIX в.; б – современная печь

Источник: http://dic.academic.ru/dic.nsf/brokgauz_efron/130566/%D0%98%D0%B7%D0%B2%D1%82%D1%8C; www.import-service.com.ua/?page_id=394

На второй стадии оксид CaO восстанавливают до металла методом алюмотермии:



№ 6.5 [С] (учебник, № 6.7). Какую массу металлического магния можно получить (рис. 6.4) из 1 т руды, содержащей 47% (по массе) магнийсодержащего минерала бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?



Рис. 6.4. Цех металлургии магния

Источник: <http://titanchik.ru/about/tehnologii-proizvodstva/40-poluchenie-magniya.html>

Решение. Обозначим содержание минерала в руде как $\omega_{\text{бишофита}} = 0,47$, а массу руды как $m_{\text{руды}} = 1000$ кг. Определим массу чистого бишофита ($m_{\text{бишофита}}$) в руде:

$$m_{\text{бишофита}} = \omega_{\text{бишофита}} \cdot m_{\text{руды}} = 0,47 \cdot 1000 \text{ кг} = 470 \text{ кг} = 470\,000 \text{ г.}$$

Найдем молярную массу бишофита $M_{\text{бишофита}}$:

$$\begin{aligned} M_{\text{бишофита}} &= M_{\text{Mg}} + 2 \cdot M_{\text{Cl}} + 6 \cdot (2M_{\text{H}} + M_{\text{O}}) = 24 + 2 \cdot (35,5) + 6 \cdot (2 \cdot 1 + 16) = \\ &= 203 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

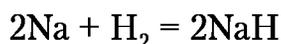
Составим пропорцию: если в 1 моле бишофита $M_{\text{бишофита}}$ содержится 1 моль атомов магния M_{Mg} , то в $m_{\text{бишофита}}$ будет содержаться m_{Mg} магния. Отсюда

$$m_{\text{Mg}} = M_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{бишофита}} / M_{\text{бишофита}} = (24 \text{ г/моль} \cdot 470\,000 \text{ г}) / 203 \text{ г/моль} = 55\,556 \text{ г} = 55,556 \text{ кг.}$$

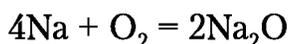
Ответ. Масса магния в одной тонне руды составляет 55,556 кг.

№ 6.6 [С] (учебник, № 6.8). Напишите уравнения химических реакций взаимодействия натрия с водородом, кислородом, азотом, серой, хлором, водой, разбавленным раствором азотной кислоты.

Решение. Взаимодействие натрия с водородом протекает при нагревании металлического натрия до 360—400°С в токе водорода по реакции



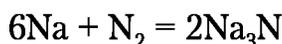
Взаимодействие натрия с кислородом протекает при недостатке кислорода так:



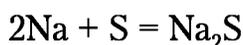
а при избытке кислорода и нагревании — с образованием смеси, состоящей из 20% оксида натрия и 80% пероксида натрия:



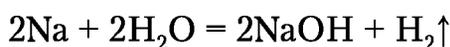
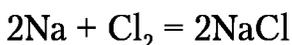
С азотом натрий реагирует крайне плохо в тлеющем разряде, образуя очень неустойчивое вещество — нитрид натрия:



Взаимодействие натрия с серой протекает при обычных условиях при растирании металлического натрия с порошкообразной серой:



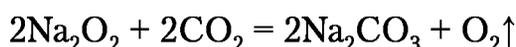
Взаимодействия натрия с хлором и водой энергично протекают при обычных условиях:



Взаимодействие натрия с разбавленным раствором азотной кислоты также энергично протекает при обычных условиях. Кроме водорода, неизбежно выделяющегося по реакции с водой, в которой растворена азотная кислота, в ходе этой реакции выделяются и другие газы — азот, оксиды азота. В общем случае при реакциях металлов с азотной кислотой всегда получается сложная смесь продуктов, включающая водород, аммиак, азот, оксиды азота.

№ 6.7 [В] (учебник, № 6.9). Какой объем кислорода (при н.у.) может быть получен в изолирующем противогазе (рис. 6.5) при реакции 100 г пероксида натрия с углекислым газом?

Решение. Реакция пероксида натрия с углекислым газом протекает по уравнению



Обозначим массу пероксида как $m_{\text{пер}} = 100 \text{ г}$. Молярная масса пероксида натрия $M_{\text{пер}}$ равна

$$M_{\text{пер}} = 2M_{\text{Na}} + 2M_{\text{O}} = 2 \cdot 23 \text{ г/моль} + 2 \cdot 16 \text{ г/моль} = 78 \text{ г/моль.}$$



Рис. 6.5. Изолирующий противогаз

Источник: www.bnti.ru/dbtexts/ipks/alex32/vh/pr/ip4mk/ip4mk.jpg

В соответствии с уравнением при вступлении в реакцию 2 молей пероксида натрия ($2M_{\text{пер}}$) получается 1 моль кислорода, который занимает объем при нормальных условиях $V_{\text{моль кисл}} = 22,4$ л. Масса 2 молей пероксида натрия $m_{2 \text{ моль пер}} = 2M_{\text{пер}} = 2 \text{ моля} \cdot 278 \text{ г/моль} = 156 \text{ г}$.

Составляем пропорцию: из $m_{2 \text{ моль пер}}$ получается $V_{\text{моль кисл}}$ кислорода, из $m_{\text{пер}}$ получится $V_{\text{кисл}}$.

Отсюда находим:

$$V_{\text{кисл}} = (m_{\text{пер}} \cdot V_{\text{моль кисл}}) / m_{2 \text{ моль пер}} = (100 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л}) / 156 \text{ г} = 14,36 \text{ л}.$$

Ответ. Из 100 г пероксида натрия при реакции с углекислым газом может быть получено 14,36 л кислорода при пересчете на нормальные условия (н.у.).

№ 6.8 [С] (учебник, № 6.10). Какие s-металлы могут применяться в качестве конструкционных материалов? Перечислите основные области применения s-металлов.

Ответ. В качестве конструкционных материалов используются бериллий и магний и их сплавы. Бериллий в составе композитов используется как конструкционный материал в консолях крыльев, элеронах, панелях обшивки и других деталях сверхзвуковых самолетов и космических ракет. Большая теплота плавления и испарения способствует его применению в качестве теплозащитного материала головных частей ракет и оболочек кабин космических кораблей. Бериллий потребляется атомной промышленностью как отражатель и замедлитель нейтронов.

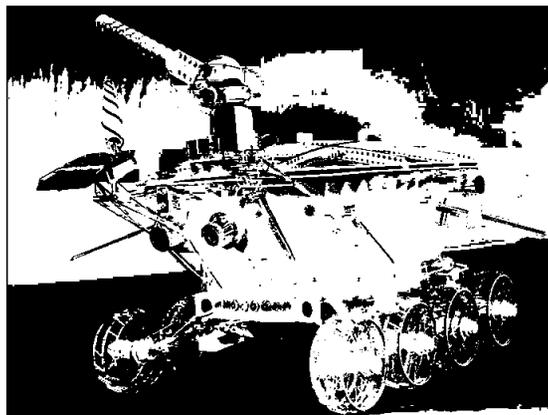


Рис. 6.6. Советский луноход — конструкция из магниевых сплавов

Источник: http://viam.ru/history_al_ti_mg_be

Магний является основой большого количества легких сплавов с алюминием, цинком, марганцем, цирконием, применяемых от автомобилестроения до ракетостроения (рис. 6.6). Магниево-алюминиевые сплавы — самые легкие из всех конструктивных металлов. Они в 1,5 раза легче алюминия, в 2,5 раза — титана, в 4,3 раза — стали.

Задачи для самостоятельного решения

№ 6.9 [A]. Почему бериллий и магний не относятся к щелочноземельным металлам?

№ 6.10 [C]. Растворимые соли бария являются сильным ядом. Токсическая доза иона Ba^{2+} составляет всего 0,2 г. Тем не менее при рентгенологическом обследовании желудка для повышения контрастности рентгеновского снимка пациент перед обследованием выпивает стакан «бариевой каши» (рис. 6.7) ($100\text{ г } BaSO_4 + 80\text{ мл } H_2O$).



Рис. 6.7. Пример медицинского применения сульфата бария

Источник: <http://diseaseslist.ru/node?page=58>

Рассчитайте количества хлорида бария и серной кислоты, необходимые для получения одной дозы бариевой каши, а также количество ионов Ba^{2+} , попадающих в организм пациента в свободном виде в ходе процедуры обследования, если растворимость сульфата бария при 25°C составляет $2,5\text{ мг/л}$. Сравните полученную величину с токсической дозой.

№ 6.11 [C]. Действием плавиковой кислоты на смесь гидроксида бериллия и карбоната калия получают тетрафторбериллат калия $K_2[BeF_4]$. Напишите уравнение протекающей при этом реакции и изобразите структуру тетрафторбериллат-аниона по методу валентных связей.

№ 6.12 [D]. Одним из наиболее распространенных типов химических источников тока, используемых в промышленной электронике, схемах резервного питания, автономных устройствах, работающих в труднодоступных местах при жестких климатических условиях, являются литий-тионилхлоридные ($Li-SOCl_2$) гальванические элементы.

Напишите уравнение химической реакции взаимодействия лития с тионилхлоридом, учитывая, что в продуктах реакции содержатся элементарная сера и диоксид серы, растворяющийся

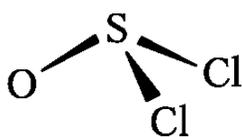


Рис. 6.8. Пространственная конфигурация тионилхлорида

в тионилхлориде без выделения в газообразном состоянии. На рис. 6.8 представлена пространственная конфигурация молекулы $SOCl_2$. Изобразите структуру валентных орбиталей молекулы тионилхлорида.

С учетом большого дипольного момента молекулы тионилхлорида (1,44 Д) для моделирования структуры орбиталей примите, что распределение зарядов внутри молекулы имеет вид $S^{+4}O^{-2}Cl_2^{-1}$.

№ 6.13 [А]. В каких областях техники используются материалы, полученные спеканием порошков карбида лития с титаном? Каковы их свойства как конструкционных материалов?

Необходимое пояснение к задаче. Ответ находится на страницах учебника, поэтому у задачи гриф [А]. Целесообразность самой задачи состоит в том, что при осуществлении ее решения закрепляется информация о современных конструкционных материалах. Иллюстрация на рис. 6.9 — подсказка для ответа, понятная инженеру.

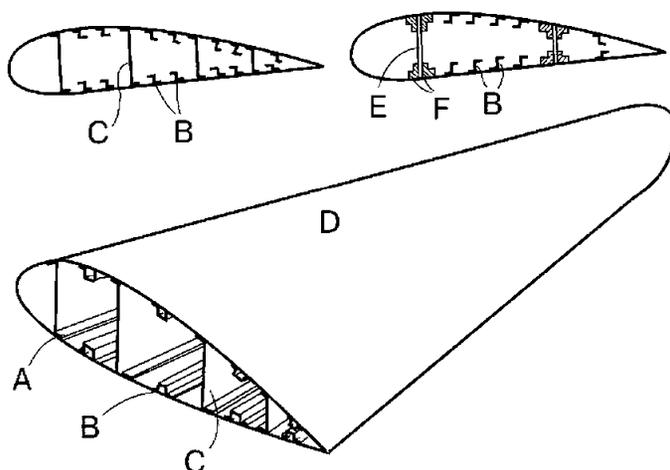


Рис. 6.9. Пример применения современных конструкционных материалов

Источник: <http://enc-dic.com/colier/Aviacionno-kosmicheskie-konstrukcii-68.html>

№ 6.14 [А]. Органолептическое восприятие добавки хлорида натрия в пищу порождает «солёный вкус». Почему же в Киевской Руси часть гостей с княжеских пиров расходилась «несолоно хлебавши»?

№ 6.15 [А]. Почему производство металлического натрия является самым объёмным из производства всех щелочных металлов? В каких областях современных технологий он используется?

№ 6.16 [А]. Почему в ювелирной промышленности не используются декоративные свойства — блестящий золотисто-жёлтый цвет (рис. 6.10) металлического цезия?

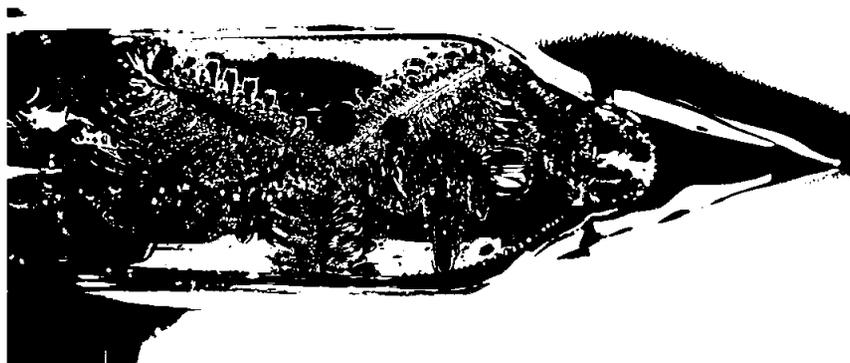


Рис. 6.10. Кристаллы металлического цезия

Источник: http://chemistry-chemists.com/N3_2012/U3/img/Cs1.html

№ 6.17 [B]. При переработке окисленных никелевых руд для очистки никеля от серы используется металлический магний, который добавляется в расплав очищаемого никеля. Какое минимальное количество металлического магния потребуется для очистки 50 т плавки никеля, содержащей 60 кг серы, для получения никеля марки Н2, в котором содержание серы составляет 0,003%?

№ 6.18 [B]. Сплав меди с *s*-металлом имеет прочность, в шесть раз большую, чем у чистой меди, и не искрит при ударе. Сплав содержит медь в количестве 98% по массе и 87,3% по количеству молей. Какой металл столь значительно упрочняет металлическую медь? Для каких целей он применяется?

№ 6.19 [D]. При металлотермическом восстановлении тетрафторида урана до свободного металла уран должен получаться в виде слитка, хорошо отделяющегося от шлака. Практика показала, что одним из лучших восстановителей в этом процессе является *s*-металл 2-й группы периодической таблицы, карбонат которого составляет основу известняковых минералов. Этот металл получается из его оксида металлотермическим восстановлением алюминием. В ходе этого процесса металл получается в парообразном состоянии, а алюминий переходит в алюминат этого металла. Укажите этот *s*-металл и напишите химические уравнения рассмотренных процессов.

Глава 7

ХИМИЯ ВОДЫ

После усвоения материала главы 7 студент должен:

знать

- как использовать сведения о строении молекулы воды при объяснении ее свойств;
- как учитывать физические и химические свойства воды;
- виды и способы устранения жесткости воды;

уметь

- объяснять строение молекулы воды на основе метода валентных связей;
- характеризовать водородную связь между молекулами воды в конденсированном состоянии;
- иллюстрировать химические свойства воды с помощью уравнений химических реакций;

владеть

- навыками составления уравнений химических реакций с водой;
 - знаниями по количественной и качественной характеристикам жесткости воды;
 - методами решения задач на определение и устранение жесткости воды.
-

Основные понятия

Вода — уникальное химическое соединение. Это определение справедливо не только исходя из свойств и роли, которую вода играет в жизни на Земле, но и с точки зрения формальной классификации химических соединений. Воду можно отнести ко многим известным классам химических соединений.

Прежде всего вода относится к классу оксидов — это *оксид водорода*. Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению

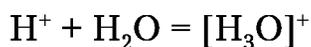


Поскольку в результате диссоциации образуются свободные катионы H^+ , вода по классификации химических соединений может считаться *кислотой*. Но поскольку в том же процессе образуются свободные гидроксил-анионы OH^- , воду можно отнести и к *основаниям*. Наличие одновременно кислотных и основных свойств позволяет причислить воду к *амфолитам*. В результате обратимости процесса диссоциации в жидкой воде постоянно протекает реакция нейтрализации, в котором единственным продуктом процесса является сама вода. Формально реакция нейтрализации — процесс образования нейтральных молекул солей. Следовательно, по этому принципу (взаимодействие катиона с анионом):

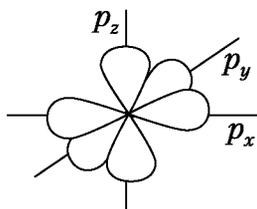


воду можно отнести и к классу *солей*.

В воде присутствуют продукты взаимодействия катионов водорода с молекулами воды — *катионы гидроксония* H_3O^+ , которые можно рассматривать как *комплексные соединения*:



Рассмотрим строение воды, используя метод валентных связей (МВС), на примере молекулы водяного пара H_2O . Молекула состоит из одного атома кислорода O и двух атомов водорода H . Электронная формула атома кислорода O : $1s^2 2s^2 2p^4$. На внешнем энергетическом уровне находятся



шесть электронов. Подуровень $2s$ является заполненным. На подуровне $2p$ на одной из трех p -орбиталей (рис. 7.1) находится электронная пара, а на двух других — по одному неспаренному электрону.

Рис. 7.1. Пространственная ориентация p -орбиталей атома кислорода

Возбуждение атома кислорода при взаимодействии с водородом приводит к его переходу в sp^3 -гибридизованное состояние. В результате sp^3 -гибридизации возникают четыре булавообразные гибридные q -орбитали. Их взаимное отталкивание приводит к пространственному расположению орбиталей в виде «ежика».

Общая форма возбужденного состояния атома кислорода представляет собой тетраэдр, из центра которого к его вершинам направлены одинаковые электронные облака. На двух из них находится по одному электрону, которые и будут участвовать в образовании химической связи. Именно к ним присоединяются атомы водорода. Электронная формула атома водорода H : $1s^1$. У водорода один электрон на s -орбитали, которая и будет участвовать в перекрывании с гибридной q -орбиталью кислорода, образуя химическую связь. Всего таких перекрытий будет два.

В соответствии с приведенным выше описанием структура молекулы водяного пара выглядит так. В молекуле воды имеется две ковалентные химические связи, направленные по осям тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Взаимное отталкивание двух q -орбиталей, незадействованных в образовании химической связи, влияет на валентные орбитали и заставляет сблизиться орбитали кислородного атома, участвующие в образовании химической связи с атомами водорода. Под этим влиянием валентный угол уменьшается со $109^\circ 28'$ до $104^\circ 5'$.

Одна из особенностей физических свойств воды состоит в том, что плотность воды в твердом состоянии меньше плотности жидкой воды. Разница в плотностях воды в жидком и твердом состояниях обусловлена строением кристаллической решетки льда — твердой фазы воды. Обычный лед имеет кристаллическую решетку, структура которой изображена на рис. 7.2.

Кристаллическая решетка льда напоминает пчелиные соты, в шести углах которых располагаются молекулы воды. Они соединены между собой водородными связями, длина которых превышает длину обычной ковалентной связи. Следовательно, между молекулами в твердой H_2O оказывается больше пустого пространства, чем было между ними в жидком состоянии, когда частицы свободно перемещаются и могут свободно подходить друг к другу на близкое расстояние. Таким образом, возникновение межмолекулярных водородных связей делает плотность льда меньше, чем плот-

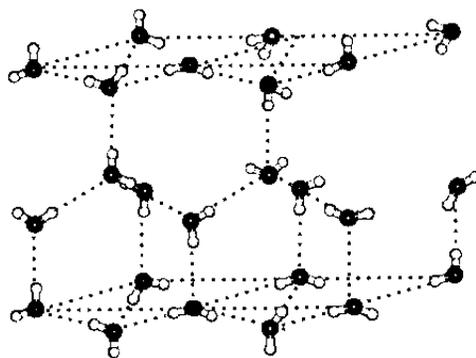


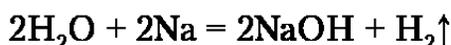
Рис. 7.2. Кристаллическая структура воды в твердом агрегатном состоянии

ность жидкой воды. Поэтому лед всплывает на поверхность водоемов, а под льдом рек, прудов и озер находится жидкая вода, и это позволяет живности, населяющей водоем, благополучно перезимовать. Следует заметить, что имеется достаточно много разновидностей структуры льда.

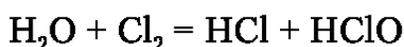
Примеры решения задач

№ 7.1 [В] (учебник, № 7.5). Напишите уравнения химических реакций взаимодействия воды с металлами, неметаллами, кислотными и основными оксидами.

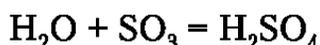
Ответ. Химические реакции воды с активными металлами приводят к образованию гидроксидов этих металлов и водорода:



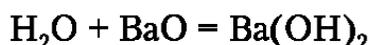
Химические реакции воды с активными неметаллами (галогенами) приводят к образованию кислот:



Химические реакции воды с кислотными оксидами приводят к образованию кислот:



Химические реакции воды с основными оксидами приводят к образованию оснований:



№ 7.2 [В]. Что такое вторичное химическое загрязнение природной воды?

Ответ. Вторичное химическое загрязнение — загрязнение природной воды продуктами взаимодействия первичных загрязнителей с компонентами природной среды. Это чрезвычайно опасное явление. Пример — при избытке азота и недостатке фосфора водоросли вырабатывают токсины, которые передаются по всей пищевой цепи водной экосистемы, достигая человека. Представление о подобных экологических угрозах должно закладываться в химическое образование будущих инженеров.

№ 7.3 [А] (учебник, № 7.6). Дайте определение понятия «жесткость воды», укажите, чем она обусловлена, в каких единицах измеряется и какие значения жесткости допустимы для водопроводной воды.

Ответ. В соответствии с ГОСТ 31865—2012 «Вода. Единица жесткости» жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных кон-

центрацией в ней щелочноземельных элементов, преимущественно кальция и магния. Жесткость природной воды обусловлена тем, что вода, являясь хорошим растворителем, поглощает из атмосферы углекислый газ и при контакте с минералами литосферы растворяет соли кальция, магния и железа.

Жесткость воды измеряется в *градусах жесткости* (°Ж). В соответствии с ГОСТ 31865—2012 градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его моля, выраженной в мг/дм³ (г/м³). 1°Ж для солей кальция — 20,04 мг Ca²⁺ или 12,15 мг Mg²⁺ в 1 л воды.

Жесткость воды при раздельном определении катионов щелочноземельных металлов определяется по формуле

$$^{\circ}\text{Ж} = \sum(C_i/C_{is}),$$

где C_i — концентрация катиона щелочноземельного металла, мг-экв/л; C_{is} — концентрация катиона этого металла, соответствующая 1°Ж.

В хозяйственно-питьевых водопроводах общая жесткость в соответствии с санитарно-эпидемиологическими правилами и нормативами СанПиН 2.1.4.1074—01 (действуют с 2002 г.) не должна превышать 7 мг-экв на 1 л воды, а предельно допустимый порог для особых случаев — не более 10 мг-экв на 1 л воды.

№ 7.4 [В] (учебник, № 7.7). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих негативные последствия использования жесткой воды в быту и промышленности.

Ответ. Негативные последствия использования жесткой воды в быту и промышленности вызваны тем, что из жесткой воды при нагревании выделяется осадок карбонатов (рис. 7.3):



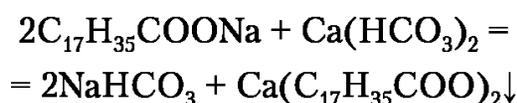
Отложения карбонатов затрудняют теплопередачу в теплообменниках и уменьшают живое сечение технологических трубопроводов, увеличивая их гидравлическое сопротивление.



Рис. 7.3. Вид карбонатной накипи под электронным микроскопом
Источник: <http://накишинет.рф>

их гидравлическое сопротивление.

Затруднение теплопередачи приводит к необходимости повышения температуры теплоносителя, что требует перерасхода топлива, а увеличение гидравлического сопротивления повышает расход электроэнергии на прокачивание теплоносителя. В жесткой воде ухудшаются моющие свойства мыл и детергентов, затрудняется растворение некоторых солей. Мыло — это смесь натриевых солей высших карбоновых кислот (в основном стеариновой). Оно растворяется в жесткой воде с образованием хлопьев, не обладающих моющими свойствами:



№ 7.5 [С] (учебник, № 7.8). Рассчитайте общую, карбонатную и некарбонатную жесткость речной воды, если известно содержание в ней следующих ионов: Ca^{2+} — 31,3 мг/л; Mg^{2+} — 7,9 мг/л; HCO_3^- — 96,2 мг/л. Приведите уравнения химических реакций, лежащих в основе определения жесткости.

Решение. Общая жесткость воды в градусах жесткости °Ж рассчитывается по формуле $J_{\text{общ}} = \sum(C_i/C_{is})$, где C_i — концентрация катиона щелочно-земельного металла, мг/л; C_{is} — концентрация катиона этого металла, соответствующая 1°Ж.

По ГОСТ 31865—20121°Ж для солей кальция $C_{i\text{Ca}} = 20,04$ мг/л, для солей магния $C_{i\text{Mg}} = 12,15$ мг/л. Подставим полученные значения в формулу:

$$J_{\text{общ}} = (C_{\text{Ca}}/C_{i\text{Ca}}) + (C_{\text{Mg}}/C_{i\text{Mg}}) = (31,3 \text{ мг/л})/(20,04 \text{ мг/л}) + (7,9 \text{ мг/л})/(12,15 \text{ мг/л}) = 1,56 + 0,65 = 2,21^\circ\text{Ж}.$$

Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния. Из данных задачи следует, что в воде присутствуют гидрокарбонаты кальция и магния. Определим, какую часть присутствующих в воде катионов кальция и магния связывают ионы гидрокарбоната.

Вспользуемся законом эквивалентов. Рассмотрим 1 л воды. В ней присутствуют:

а) ионы кальция в количестве $m_{\text{Ca}} = 31,3$ мг. Это соответствует количеству миллимолей ионов кальция

$$v_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}}/M_{\text{Ca}} = (31,3 \text{ мг})/(40 \text{ мг/ммоль}) = 0,775 \text{ ммоль}.$$

Молярная масса эквивалента определяется соотношением $M_{\text{Э}} = Mf_{\text{Э}}$, где $f_{\text{Э}}$ — фактор эквивалентности, равный для ионов $1/Z$ (Z — заряд иона). Для кальция $Z = 2$ и количество молей эквивалентов ионов кальция в 1 л раствора

$$v_{\text{эkv Ca}} = v_{\text{Ca}} \cdot 2 = 0,775 \text{ ммоль} \cdot 2_{\text{эkv}} = 1,55 \text{ ммоль-эkv};$$

б) ионы магния в количестве $m_{\text{Mg}} = 7,9$ мг. Это соответствует количеству миллимолей ионов магния

$$v_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}}/M_{\text{Mg}} = (7,9 \text{ мг})/(24,3 \text{ мг/ммоль}) = 0,33 \text{ ммоль}.$$

Поскольку заряд иона магния, так же как и иона кальция, равен двум, для него справедливо соотношение, аналогичное соотношению для кальция:

$$v_{\text{эkv Mg}} = v_{\text{Mg}} \cdot 2 = 0,33 \text{ ммоль} \cdot 2_{\text{эkv}} = 0,66 \text{ ммоль-эkv};$$

в) ионы гидрокарбоната в количестве $m_{\text{Mg}} = 96,2$ мг. Это соответствует количеству миллимолей ионов гидрокарбоната

$$v_{\text{HCO}_3} = m_{\text{HCO}_3}/M_{\text{HCO}_3} = (96,2 \text{ мг})/(61 \text{ мг/ммоль}) = 1,58 \text{ ммоль}.$$

Поскольку заряд иона гидрокарбоната равен единице, для него справедливо соотношение, аналогичное соотношению для кальция:

$$v_{\text{эkv HCO}_3} = v_{\text{HCO}_3} \cdot 1 = 1,58 \text{ ммоль} \cdot 1_{\text{эkv}} = 1,58 \text{ ммоль-эkv}.$$

По закону эквивалентов вещества реагируют друг с другом в одинаковых количествах эквивалентов. Суммарное количество молей эквивалентов ионов кальция и магния $v_{\text{эkv Mg+Ca}}$ равно

$$v_{\text{эkv Mg+Ca}} = v_{\text{эkv Ca}} + v_{\text{эkv Mg}} = 1,55 \text{ ммоль-эkv} + 0,66 \text{ ммоль-эkv} = 2,21 \text{ ммоль-эkv}.$$

Поскольку это больше, чем количество молей эквивалентов гидрокарбонатов, часть ионов кальция и магния связаны другими, отличными от гидрокарбонатов анионами.

Следовательно, количество эквивалентов ионов кальция и магния, существующих в растворе в виде гидрокарбонатов (временной жесткости), равно количеству эквивалентов ионов гидрокарбоната, т.е. 1,58 ммоль-экв. Из определения градуса жесткости следует, что 1°Ж соответствует содержанию 1 ммоль-экв в литре раствора. Следовательно, карбонатная жесткость воды в данной задаче равна $J_{\text{карб}} = 1,58^\circ\text{Ж}$.

Некарбонатная жесткость обусловлена присутствием в растворе ионов кальция и магния в составе сульфатов, нитратов и солей других кислот. Она определяется как разность между общей и карбонатной жесткостью:

$$J_{\text{некарб}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{карб}} = 2,21^\circ\text{Ж} - 1,58^\circ\text{Ж} = 0,63^\circ\text{Ж}.$$

Ответ. $J_{\text{общ}} = 2,21^\circ\text{Ж}$; $J_{\text{карб}} = 1,58^\circ\text{Ж}$; $J_{\text{некарб}} = 0,63^\circ\text{Ж}$.

№ 7.6 [В] (учебник, № 7.9). Рассчитайте уменьшение жесткости воды, обусловленной присутствием солей кальция, если при кипячении 100 л воды образовалось 5,12 г осадка.

Решение. Уменьшение жесткости воды при ее кипячении обусловлено протеканием реакции



По условию задачи при кипячении 100 л воды из нее был удален кальций в составе карбоната в количестве $m_{\text{CaCO}_3} = 5,12$ г. Молярная масса карбоната кальция M_{CaCO_3} равна

$$\begin{aligned} M_{\text{CaCO}_3} &= M_{\text{Ca}} + M_{\text{C}} + 3M_{\text{O}} = \\ &= 40 \text{ г/моль} + 12 \text{ г/моль} + 3 \cdot 16 \text{ г/моль} = 100 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Составим пропорцию: если в 1 моле карбоната кальция с массой M_{CaCO_3} граммов содержится M_{Ca} граммов кальция, то в m_{CaCO_3} г будет содержаться m_{Ca} г кальция. Отсюда

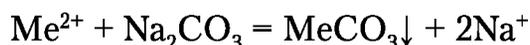
$$m_{\text{Ca}} = (m_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{Ca}}) / M_{\text{CaCO}_3} = (5,12 \text{ г} \cdot 40 \text{ г/моль}) / 100 \text{ г/моль} = 2,05 \text{ г}.$$

В 1 л воды уменьшение содержания солей кальция будет составлять 2,05 г : 100 л = 20,50 мг/л. По определению, 1°Ж соответствует содержанию в воде 20,04 мг ионов кальция. Отсюда уменьшение жесткости воды после кипячения $20,5 / 20,04 = 1,03^\circ\text{Ж}$.

Ответ: После кипячения вода уменьшит свою жесткость на 1,03°Ж.

№ 7.7 [В] (учебник, № 7.10). Рассчитайте, какую массу соды (карбоната натрия Na_2CO_3) надо добавить к 5 м³ воды, чтобы устранить общую жесткость, которая составляет 6,2 ммоль-экв/л.

Решение. Общая жесткость устраняется карбонатом натрия по реакции



где Me^{2+} — катион кальция или магния.

По условиям задачи в $V = 5$ м³ воды с $J_{\text{общ}} = 6,2$ ммоль-экв/л содержится $M_{\text{ЭMe}^{2+}}$ молей эквивалентов катионов Me^{2+} :

$$M_{\text{ЭMe}^{2+}} = VJ_{\text{общ}} = 5000 \text{ л} \cdot 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв/л} = 31 \text{ моль-экв}.$$

По уравнению реакции количество молей эквивалентов соды, требующейся для осаждения Me^{2+} , равно числу молей эквивалентов катионов $M_{\text{Э}}(\text{Me}^{2+})$. Следовательно, необходимо добавить 31 моль эквивалентов соды, имеющий массу $m_{\text{соды}}$. По определению эквивалента для соды Na_2CO_3 моль эквивалентов имеет молярную массу, равную $1/2$ молярной массы формульной единицы (фактор эквивалентности $f_{\text{Э}}(\text{Me}^{2+}) = 1/2$). Отсюда следует, что

$$m_{\text{соды}} = M_{\text{Э}}(\text{Me}^{2+}) \cdot f_{\text{Э}}(\text{Me}^{2+}) \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \\ = 31 \text{ моль} \cdot 0,5 \cdot (2 \cdot 23 \text{ г/моль} + 12 \text{ г/моль} + 3 \cdot 16 \text{ г/моль}) = 1643 \text{ г.}$$

Ответ. Потребуется 1,643 кг Na_2CO_3 .

Задачи для самостоятельного решения

№ 7.8 [А]. Какую долю составляет пресная вода в общем балансе жидкой и твердой воды на планете Земля?

№ 7.9 [А]. Перечислите основные виды загрязнителей природных вод.

№ 7.10 [В]. У одной из планет нашей Солнечной системы Юпитера один из спутников называется Европа. Внешний диаметр Европы — 1560,8 км. Она покрыта слоем льда толщиной 10 км, под которым находится океан жидкой соленой воды глубиной 150 км (рис. 7.4). Через трещины ледяной коры вода время от времени выбрасывается в космическое пространство со сверхзвуковой скоростью в виде гейзеров высотой в сотни километров.

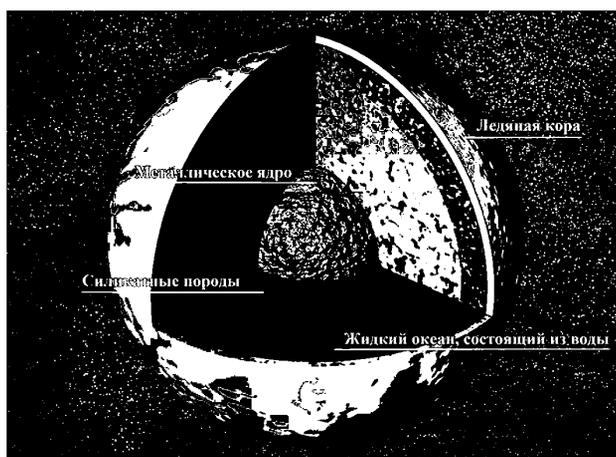


Рис. 7.4. Внутреннее строение Европы — спутника Юпитера

Источник: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Европа \(спутник\)](http://ru.wikipedia.org/wiki/Европа_(спутник))

Рассчитайте количество жидкой воды на Европе и сравните его с количеством воды в Мировом океане Земли ($1,33 \cdot 10^9 \text{ км}^3$).

№ 7.11 [С]. Скорость карбонатного накипеобразования в трубах водогрейного оборудования тепловых сетей (при рабочей температуре воды 115°C) г. Череповца при их подпитке аэрированной жесткой водой (3°Ж) в условиях зимы составила $5,60 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (*источник:* <http://ispu.ru/files/%2035-40.pdf>). Известно (www.ami-energo.ru), что при толщине слоя накипи в 1 мм потери тепловой энергии составляют 10–12%, при слое в 10 мм — до 50%. Рассчитайте, через какое время работы с такой подпиткой потери тепловой энергии достигнут 5% и за какое время будет полностью перекрыто накипью сечение трубки диаметром 20 мм (рис. 7.5). При расчетах примите среднюю плотность накипи, равной $2,0 \text{ г}/\text{см}^3$.



Рис. 7.5. Трубка теплообменника, забитая накипью

Источник: www.hs38.ru/kazhdyj-bojler-zashhishhen-priborom-gidroflou

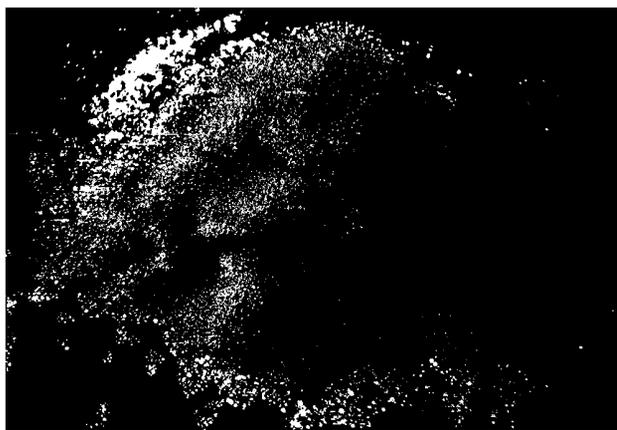


Рис. 7.6. Катионит КУ-2-8 Na

Источник: www.ru.all.biz/kationity-bgg1056884

№ 7.12 [С]. При кипячении жесткой воды в чайнике образуется накипь. Какой будет через год толщина слоя накипи в чайнике объемом 2 л и площадью нагрева 300 см², если полный чайник кипятится дважды в сутки:

- а) с жесткой водой с карбонатной жесткостью 8°Ж (60% Ca²⁺ и 40% Mg²⁺);
- б) с мягкой водой с карбонатной жесткостью 2°Ж (80% Ca²⁺ и 20% Mg²⁺)?

При расчетах следует принять среднюю плотность накипи, равной 2,0 г/см³ и учесть, что кальций входит в состав накипи в виде карбоната, а магний — в виде гидрокарбоната.

№ 7.13 [В]. В чем состоит сущность метода умягчения воды с использованием ионного обмена?

№ 7.14 [С]. В чем состоит сущность метода умягчения воды с использованием обратного осмоса?

№ 7.15 [D]. Ионообменная смола катионит КУ-2-8 Na (рис. 7.6), обменивающий содержащийся в нем катион Na⁺ на катионы из очищаемой воды, имеет динамическую обменную емкость 520 г-экв/м³.

Динамическая обменная емкость — количество грамм-эквивалентов катионов смолы, подвергающихся обмену с катионами фильтруемой жидкости в ходе одного рабочего цикла до момента проскока катионов фильтруемой жидкости.

Какой объем природной воды с исходной карбонатной жесткостью 5°Ж можно довести до состояния с жесткостью 0,2°Ж, пропустив ее через колонку с 1 м³ смолы? Регенерация смолы осуществляется 8%-ным раствором поваренной соли. Согласно Методическим указаниям по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций (РД 34.37.526—94), утвержденным Департаментом науки и техники РАО ЕЭС России, норма расхода соли составляет 118 г на 1 г-экв восстанавливаемой обменной емкости. Какой объем раствора соли потребуется для регенерации?

Глава 8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

После усвоения материала главы 8 студент должен:

знать

- как при решении задач использовать представления об электронном строении *d*-металлов четвертого, пятого и шестого периодов периодической таблицы химических элементов и закономерности изменения свойств *d*-металлов по группам и периодам;

- зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств *d*-металлов от степени окисления;

- применение *d*-металлов в технике;

уметь

- давать оценку физико-химическим свойствам *d*-металлов в зависимости от положения в периодической системе;

- при помощи уравнений химических реакций иллюстрировать зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств *d*-металлов от степени окисления;

- объяснять с позиций метода валентных связей строение комплексных соединений *d*-металлов;

- составлять химические формулы и изображать строение комплексных соединений по методу валентных связей;

владеть

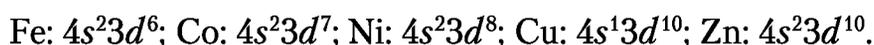
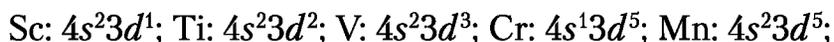
- навыками определения характеристик *d*-металлов (электронное строение, основные физико-химические свойства) по их положению в периодической таблице;

- представлениями о комплексных соединениях;

- методами составления уравнений химических реакций, иллюстрирующих зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств *d*-металлов от степени окисления.

Основные понятия

Нарушения строгой последовательности заполнения внешних электронных подуровней электронами начинаются у химических элементов у атомов *d*-металлов четвертого периода. Последний появляющийся электрон у таких атомов вместо внешнего четвертого уровня занимает *3d*-орбиталь, пропущенную ранее в третьем энергетическом уровне:



Простые вещества металлов, атомы которых имеют неспаренные электроны, парамагнитны. Это Sc, V, Cr, Mn, Co.

Диамagnetными веществами из-за отсутствия неспаренных электронов являются следующие металлы: Cu, Ti, Ni, Zn.

Индивидуальные отклонения в заполнении $3d$ -подуровня имеются у металлов Cr и Cu. Причины отклонений заключаются в том, что на характер квантово-механического движения электронов влияют увеличение размера орбиталей и их взаимное влияние (рис. 8.1). В случае атома хрома полузаполненная $3d$ -орбиталь энергетически стабильнее, чем $3d$ -орбиталь с четырьмя электронами. Для достижения этой энергетической выгоды электрон $4s$ -подуровня атома Cr занимает свободную орбиталь $3d$ -подуровня.

У атома меди Cu такая же ситуация нестабильности $3d$ -орбитали с девятью электронами в сравнении с полностью заполненной $3d$ -орбитали. Для достижения энергетической выгоды электрон $4s$ -подуровня внешнего уровня атома меди переходит на предвнешний уровень, заполняя до предела $3d$ -орбиталь. Особенностью d -металлов является их способность к образованию комплексных соединений. Автор теории комплексных соединений — швейцарский физико-химик Альфред Вернер.

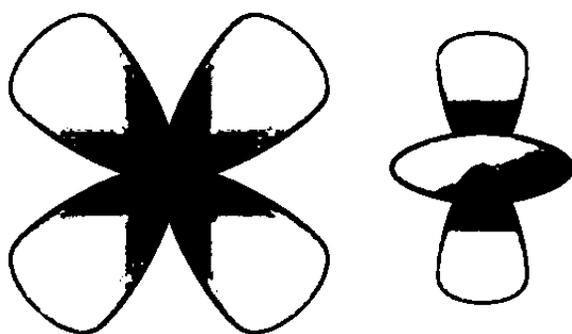


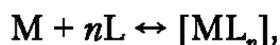
Рис. 8.1. Формы абрисов d -орбиталей
 Источник: <http://900igr.net/prezentatsii/khimija/Elektronnoe-stroenie-atoma/011-D-elektronnoe-oblako.html>



Альфред Вернер (1866—1919),
 нобелевский лауреат 1913 г.
 Источник: www.alfred-werner.uzh.ch

Комплексное соединение (или комплекс) — сложная частица, состоящая из атома металла в определенной степени окисления, связанного с другими частицами (молекулами или ионами), способными к самостоятельному существованию.

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить в общем виде как некоторую реакцию



где M — нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный ион, собирающий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L .

Центр M получил название *ион-комплексобразователь* или *центральный атом*. Чаще всего это металл с положительной степенью окисления. Частицы L называются *лигандами*. Различают лиганды внутренней сферы и внешней сферы.

На рис. 8.2 приведена схема строения тетрагидроксоалюмината натрия $Na[Al(OH)_4]$. Лиганды его внутренней сферы — анионы OH^- , а лиганды внешней сферы — катионы Na^+ (металла натрия). По правилам номенклатуры химических соединений Na^+ как катионы стоят в начале формулы соединения.



Рис. 8.2. Комплексное соединение — тетрагидроксоалюминат натрия

Источник: <http://festival.1september.ru/articles/577239/>

При электролитической диссоциации центральный ион Al^{3+} с лигандами внутренней сферы — анионами OH^- — составляют единое целое:



На рис. 8.3 приведена схема строения гидроксида тетрааминомеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. В этом комплексе лигандами внутренней сферы являются нейтральные молекулы аммиака, поэтому катион меди — ион-комплексообразователь сохраняет свой заряд +2. Комплексный ион является заряженным, и при электролитической диссоциации его заряд, соответственно, равен +2:

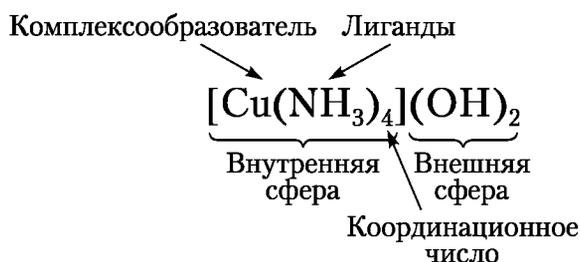


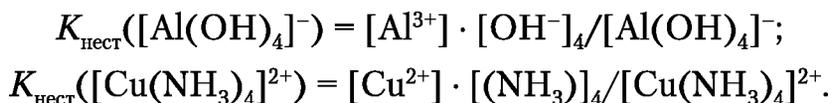
Рис. 8.3. Комплексное соединение — гидроксид тетрааминомеди(II)

Источник: <http://festival.1september.ru/articles/577239/>

Дентатность лиганда — число σ -связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом (комплексообразователем).

Координационное число комплексообразователя — число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Устойчивость комплексных ионов характеризуется константами нестойкости. Для приведенных выше комплексных ионов они записываются таким образом:



Окислительно-восстановительные свойства соединений *d*-металлов изменяются в зависимости от их степеней окисления, которые подразделяются на три группы: *низшие* (0, +1, +2), *средние* (+3, +4) и *высшие* (+5, +6, +7, +8).

Для элементов, находящихся в низших степенях окисления, характерна предпочтительная склонность к проявлению восстановительных свойств, т.е. повышению своей степени окисления вплоть до высшей.

Для элементов, находящихся в средних степенях окисления, характерна равная склонность к проявлению как восстановительных свойств, т.е. по-

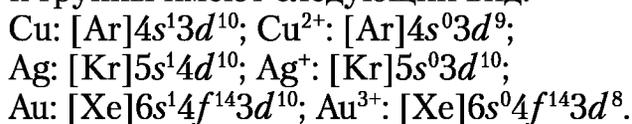
вышению своей степени окисления вплоть до высшей, так и окислительных свойств, т.е. к понижению своей степени окисления вплоть до восстановления в элементарном виде.

Для элементов, находящихся в высших степенях окисления, характерна предпочтительная склонность к проявлению окислительных свойств, т.е. понижению своей степени окисления вплоть до низших.

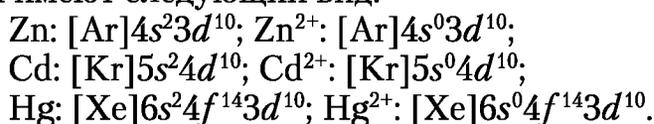
Примеры решения задач

№ 8.1 [А] (учебник, № 8.3). Напишите электронные формулы атомов и ионов для d -элементов 11-й и 12-й групп периодической таблицы химических элементов. Укажите парамагнитные и диамагнитные атомы и ионы.

Ответ. Электронные формулы атомов и типичных ионов d -элементов 11-й группы имеют следующий вид:



Электронные формулы атомов и типичных ионов d -элементов 12-й группы имеют следующий вид:



Атомы следующих металлов имеют неспаренные электроны, и поэтому простые вещества металлов парамагнитны в 11-й группе: Cu; Cu²⁺; Ag; Au.

Не имеют неспаренных электронов и, следовательно, диамагнитны в 11-й группе следующие ионы: Ag⁺; Au³⁺.

В 12-й группе все рассмотренные частицы не имеют неспаренных электронов и, следовательно, являются диамагнитными веществами: Ti; Ni; Zn.

№ 8.2 [В] (учебник, № 8.4). Какие свойства d -металлов в периодах периодической таблицы химических элементов изменяются монотонно, а какие (и как) экстремально?

Ответ. Монотонно (или почти монотонно) по периоду у d -металлов изменяются следующие свойства.

Возрастают: атомная масса, заряд ядра, общее число электронов, 1-й потенциал ионизации, электроотрицательность, окислительные способности.

Уменьшаются: ковалентный радиус атома, восстановительные способности, энергии электронных подуровней.

Увеличиваются от начала до середины периода, а затем уменьшаются: количество неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне, типичная высшая степень окисления.

№ 8.3 [С] (учебник, № 8.6). С помощью метода валентных связей объясните состав и строение комплексных ионов: 1) [Cu(NH₃)₄]²⁺; 2) [Fe(CN)₆]³⁻.

Решение. Рассмотрим структуру комплекса тетрааминмедь(II)-катиона [Cu(NH₃)₄]²⁺. В состав этого комплекса в качестве лигандов входят нейтральные молекулы аммиака NH₃. Следовательно, заряд комплекса целиком принадлежит центральному иону, и он существует в форме Cu²⁺. Исходя из теории химической связи в комплексных соединениях необходимо определить структуру акцептора и доноров электронных пар.

Напишем электронную формулу комплексообразователя: Cu²⁺: [Ar]4s⁰3d⁹4p⁰ (рис. 8.4).

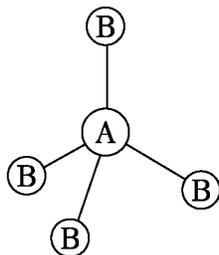
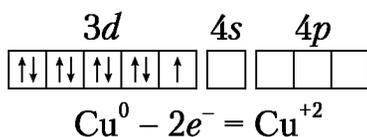


Рис. 8.4. Структура комплекса тетраамминмедь(II)-катиона:

A — комплексообразователь Cu^{2+} ; B — лиганды NH_3

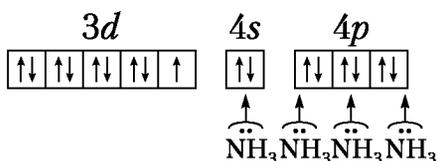
Из ее графического представления



очевидно, что у катиона Cu^{2+} имеются четыре свободные орбитали — одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Следовательно, этот катион способен быть акцептором четырех электронных пар.

Лиганд — молекула аммиака NH_3 . У атома азота в составе этой молекулы на внешнем энергетическом уровне с главным квантовым числом $n = 2$ имеются пять электронов, три из которых образуют ковалентные связи с атомами водорода, а два не участвуют в образовании связи, занимая одну орбиталь. Эта электронная пара делает молекулу аммиака донором одной электронной пары. С точки зрения теории комплексных соединений это монодентатный лиганд.

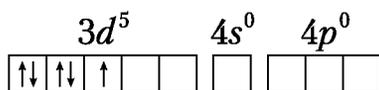
Образование комплекса тетраамминмедь(II)-катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в рамках предложенного механизма взаимодействия может быть отображено следующим графическим представлением:



В образовании связей принимают участие одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Следовательно, комплекс будет иметь структуру, соответствующую sp^3 -гибридизации (см. рис. 8.4).

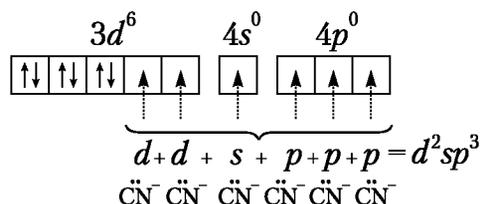
Данный комплекс содержит в своем составе один неспаренный электрон и является парамагнитной частицей.

Рассмотрим структуру комплекса гексацианоферрат(III)-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В состав этого комплекса в качестве лигандов входят шесть цианид-анионов CN^- . Исходя из баланса электрических зарядов комплекса определяем, что центральный ион находится в форме Fe^{3+} . Электронная формула комплексообразователя Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5 4p^0$ имеет графическое представление



из которого очевидно, что у катиона Fe^{3+} имеются шесть свободных орбиталей — две $3d$ -орбитали, одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Следовательно, этот катион способен быть акцептором шести электронных пар.

Лиганд — цианид-анион CN^- . На внешнем энергетическом подуровне ($2p$) атома азота имеется четыре электрона, два из которых образуют ковалентные связи с атомом углерода, а два не участвуют в образовании связи, занимая одну p -орбиталь. Эта электронная пара делает цианид-ион донором одной электронной пары. С точки зрения теории комплексных соединений это монодентатный лиганд. Образование комплекса гексацианоферрат(III)-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в рамках предложенного механизма взаимодействия может быть отображено следующим графическим представлением:



В образовании связей принимают участие две $3d$ -орбитали, одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Следовательно, комплекс будет иметь структуру, соответствующую d^2sp^3 -гибридизации. Расположение шести гибридных орбиталей в пространстве представлено на рис. 8.5.

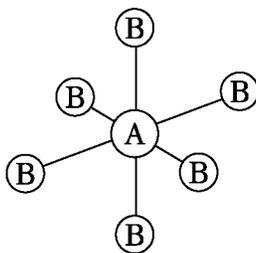


Рис. 8.5. Структура комплекса гексацианоферрат(III)-аниона:
 А — комплексообразователь Fe^{3+} ; В — лиганды CN^-

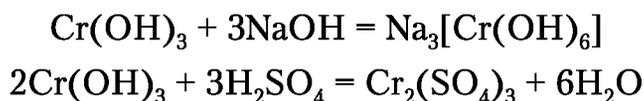
Две орбитали расположены вертикально, а остальные четыре лежат в плоскости, перпендикулярной двум первым орбиталиам. Данный комплекс содержит в своем составе один неспаренный электрон и является парамагнитной частицей.

№ 8.4 [С] (учебник, № 8.9). Приведите примеры химических соединений $\text{Fe}(\text{VI})$, $\text{Os}(\text{VIII})$.

Ответ. В качестве примера соединения $\text{Fe}(\text{VI})$ можно указать K_2FeO_4 , красно-фиолетовые кристаллы, растворимые в холодной подщелоченной воде. Это сильный окислитель. Соединением $\text{Os}(\text{VIII})$ является тетраоксид осмия OsO_4 , представляющий собой полупрозрачные кристаллы моноклинной формы с характерным запахом, напоминающим озон. Вещество неустойчиво, возгоняется уже при комнатной температуре.

№ 8.5 [В] (учебник, № 8.10). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих амфотерные свойства гидроксида хрома(III).

Ответ. Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен, поскольку растворяется и в концентрированных щелочах, и в кислотах:

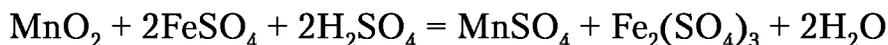


№ 8.6 [В] (учебник, № 8.11). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующие окислительно-восстановительные свойства соединений $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{IV})$ и $\text{Mn}(\text{VII})$.

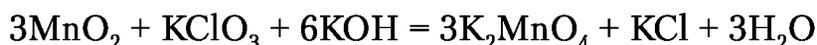
Ответ. Окислительно-восстановительные свойства Mn(II). Степень окисления +2 для марганца — низшая. Следовательно, он должен проявлять восстановительные свойства:



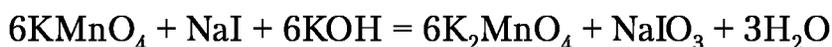
Окислительно-восстановительные свойства Mn(IV). Степень окисления +4 для марганца — средняя. Следовательно, он должен проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Окислительные свойства соединений марганца(IV) проявляются в реакции



Восстановительные свойства соединений марганца(IV) проявляются при получении манганата калия сплавлением хлората калия с оксидом марганца(IV) и щелочью:



Окислительно-восстановительные свойства Mn(VII). Степень окисления +7 для марганца — высшая. Следовательно, он должен проявлять окислительные свойства. В зависимости от среды Mn(VII) при этом переходит как в низшую (II), так и в среднюю (IV) и высшую (VI) степени окисления:

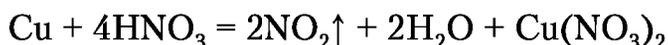


№ 8.7 [B] (учебник, № 8.12). Напишите уравнения химических реакций меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Ответ. С разбавленной азотной кислотой медь реагирует по уравнению

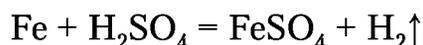


С концентрированной азотной кислотой медь реагирует по уравнению



№ 8.8 [B] (учебник, № 8.13). Напишите уравнения химических реакций железа с разбавленной и концентрированной серной кислотой. Укажите условия протекания реакций.

Ответ. С разбавленной серной кислотой при нормальных условиях реакция протекает до образования сульфата железа(II) и выделения водорода:



С концентрированной серной кислотой при нагревании идет более сильное окисление железа — до сульфата железа(III):



№ 8.9 [A] (учебник, № 8.14) Сплавы каких *d*-металлов имеют применение в технике в качестве конструкционных материалов?

Ответ. В качестве конструкционных материалов в технике применяются сплавы всех *d*-металлов, за исключением технеция и ртути. Как пример, можно привести конструкцию дома, существование и функционирование



Рис. 8.6. «Танцующий дом» в Праге
 Источник: <http://prague.ru/dancing-house>
 современное технологическое оборудование офисов — компьютеры, средства связи, оформление дизайна, офисную технику, то можно смело утверждать, что здание существует и функционирует с использованием практически всех *d*-металлов.

которого обеспечиваются сплавами практически всех *d*-металлов. Это знаменитый «Танцующий дом» в Праге (рис. 8.6).

Здание представляет собой офисный центр, в котором располагаются несколько международных компаний. Сегодня его характеризуют так: «Ультрасовременное здание в историческом центре Праги, на берегу Влтавы, не только не выбилось из архитектурного контекста окружающей его чешской сецессии, но и выразило в сжатой форме дух всего города» (источник: www.forma.spb.ru/magazine/articles/t_002/main.shtml).

Несущий каркас здания выполнен из специальных сталей, в состав которых входят железо, хром, марганец и ряд других металлов. Здание покрыто и облицовано райнцинком — сплавом цинка, меди и титана.

А если учесть современное технологическое оборудование офисов — компьютеры, средства связи, оформление дизайна, офисную технику, то можно смело утверждать, что здание существует и функционирует с использованием практически

Задачи для самостоятельного решения

№ 8.10 [А]. Какой металл является самым тугоплавким среди всех простых веществ периодической системы?

№ 8.11 [А]. Какой металл является самым тяжелым среди всех простых веществ периодической системы?

№ 8.12 [В]. Перегонка (дистилляция) — один из древнейших способов очистки термостойких веществ, применявшийся со времен алхимиков (рис. 8.7).

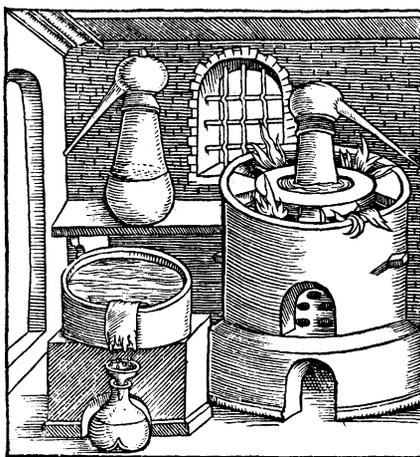


Рис. 8.7. Печь алхимика Габера для перегонки (XIV в.)
 Источник: http://ru.wikipedia.org/wiki/История_химии

Современные вакуумные печи для дистилляции металлов — сложные технологические устройства, позволяющие проводить процессы при температурах до 1750°C . Отгонка под вакуумом возможна из расплава металла. При этом из исходного расплава отгоняется чистый металл, а более тугоплавкие примеси остаются в тигле. Какие из d -металлов, по вашему мнению, могут быть очищены от примесей вакуумной дистилляцией?

№ 8.16 [А]. При каких условиях можно получить водород, имея в качестве сырья только железо и воду?

№ 8.17 [В]. Приведите примеры солей, в которых d -металлы входят в состав: а) катионов; б) анионов; в) и катионов, и анионов.

№ 8.18 [С]. Промышленный способ получения металлического титана состоит из двух процессов. Первый из них — получение четыреххлористого титана TiCl_4 из оксида TiO_2 в электропечи (рис. 8.8) взаимодействием оксида TiO_2 с углеродом и хлором.

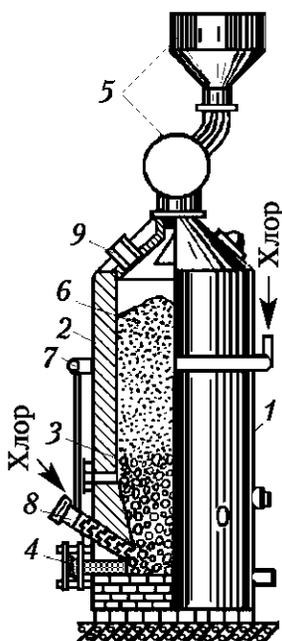


Рис. 8.8. Схема электропечи для получения четыреххлористого титана:

1 — корпус печи; 2 — шамотная футеровка; 3 — угольная (графитная) набивка — электросопротивление; 4 — токоподводящие графитовые электроды; 5 — устройство для загрузки брикетированной шихты; 6 — брикетированная шихта; 7, 8 — патрубки для подачи хлора; 9 — отверстие для удаления парогазовой смеси

Источник: www.markmet.ru/tehnologiya_metallov/proizvodstvo-titana

На следующей стадии очищенный четыреххлористый титан TiCl_4 восстанавливается расплавом магния с получением титановой губки. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в этих процессах, и рассчитайте расход сырья (рутильного концентрата с содержанием $80\% \text{TiO}_2$) и реагентов (графита, хлора и магния) для получения 1 т губчатого титана. Расход реагентов (C, Cl_2 , Mg) на побочные реакции и технологические потери примите равным 30% теоретической потребности, а степень извлечения титана из концентрата примите равной 90% .

№ 8.19 [А]. «Химическая экзотика» служит вполне практическим инженерным целям. Как пример использования современных материалов в металлургии (рис. 8.9) укажите, для каких целей применяются в металлургии оксиды Y и Sc.

№ 8.20 [С]. При токарных работах часто используются резцы с наплавкой из победита — сплава карбида вольфрама и кобальта в массовом соотношении $90 : 10$. Основой твердого сплава победита является карбид вольфрама WC.

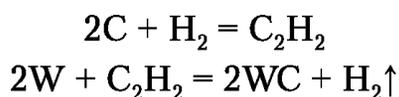
При получении WC используют порошок вольфрама, восстановленный из его оксида, и сажу. Взятые в необходимом количестве порошки смеси-



Рис. 8.9. Пример использования современных материалов в металлургии

Источник: <http://specural.com/articles/12/?page=19>

вают, затем брикетируют или насыпают с утрамбовкой в графитовые контейнеры и помещают в печь. Для защиты порошка от окисления процесс синтеза ведут в среде водорода, который с углеродом при температуре от 1300°C образует ацетилен. Образование карбида вольфрама идет в основном через газовую фазу за счет углерода, содержащегося в газах. При этом протекают следующие химические реакции:



Сколько граммов сажи нужно добавить в шихту на 1 кг порошка вольфрама? Изменяется ли при этом давление в герметичной печи синтеза?

№ 8.21 [D]. Одним из самых известных сильных кислотных окислителей является царская водка — смесь концентрированной азотной кислоты (более 65 масс.%) и концентрированной соляной кислоты (более 32 масс.%), взятых в соотношении 3 : 1 по объему. Эта смесь сыграла существенную роль в судьбе золотых нобелевских медалей во время Второй мировой войны трех лауреатов по физике: немцев Макса фон Лауэ (1914), Джеймса Франка (1925) и датчанина Нильса Бора (1922).



Рис. 8.10. Нобелевская медаль

Источник:

<http://www.nobeliat.ru/index4.php>

Институт теоретической физики профессора Н. Бора в Копенгагене начиная с 1933 г. был убежищем для немецких физиков еврейского происхождения. После оккупации Дании немцами в апреле 1940 г. безопасность медалей стала беспокоить Нильса Бора, потому что в гитлеровской Германии передача золота за границу считалась очень серьезным правонарушением. Так как имена лауреатов были выгравированы на медалях, то их разоблачение было не столь уж трудным, а последствия из этого вытекали весьма серьезные. Материал медали (рис. 8.10): проба золота — 958, остальное — медь; масса медали — 200 г.

Из воспоминаний Дьердя де Хевеши (нобелевского лауреата по химии 1943 г.): «Я решил раство-

рять их. В то время когда войска завоевателей шли по улицах Копенгагена, я был занят, растворяя медали Джеймса Франка и Макса фон Лауэ. После войны Нобелевский фонд великодушно подарил Лауэ и Франку новые нобелевские медали». Д. Хевеши написал после войны, что задача растворения медалей была трудна, поскольку золото является чрезвычайно нереактивным металлом. Нацисты заняли Институт Бора и искали очень тщательно, но ничего не находили. Медали спокойно пережидали войну, растворенные в царской водке.

Реакции растворения золота и меди в царской водке протекают по уравнениям



Проставьте стехиометрические коэффициенты в этих уравнениях по методу электронно-ионного баланса, а также рассчитайте количество растворов азотной и соляной кислот, которые потребовались для растворения медалей трех нобелевских лауреатов. Плотность раствора азотной кислоты примите равной $1,39 \text{ г/см}^3$, плотность раствора соляной кислоты — $1,16 \text{ г/см}^3$.

№ 8.22 [С]. Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ может существовать в виде двух димеров: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$. Назовите эти соединения.

№ 8.23 [С]. До открытия Г. Мозли физического смысла атомного номера элемента в периодической таблице существовал *парадокс трех пар*: К — Аг, Со — Ni, Те — I. Их расположение в периодической системе нарушает одну из закономерностей периодической системы. После открытия всех элементов седьмого периода к этим парам добавились еще пять пар: сиборгий (Sg) — борий (Bh), хассий (Hs) — мейтнерий (Mt), дармштадтий (Ds) — рентгений (Rg), коперниций (Cn) — унунтрий (Uut), флёрвий (Fl) — унунпентий (Uup). В чем состоит парадокс указанных пар химических элементов и почему последовательность из последних пяти пар обязательно изменится по мере дальнейших успехов в синтезе изотопов *d*- и *p*-элементов седьмого периода?

№ 8.24 [D]. Знаменитый средневековый врач и алхимик Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (более известный как Парацельс) утверждал: «Все есть яд, и все есть лекарство. Действие зависит от дозы».

Синильную кислоту HCN в виде водного раствора впервые получил шведский химик Карл Вильгельм Шееле в 1782 г. из желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Синильная кислота — сильнейший яд. Однако комплексное соединение железа гексацианоферрат(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) является пищевой добавкой к некоторым продуктам (добавка E536)! Она, в частности, улучшает



Памятник Парацельсу в Зальцбурге

Источник: <http://zigzageducation.co.uk/biography/timeline.asp?id=Browning>

качество колбасной массы. Кроме того, входит в состав пищевой соли мелкого помола для предотвращения слеживаемости соли.

Определите, сколько полукопченой колбасы нужно съесть «за один присест», чтобы отравиться цианидами, получающимися при полном распаде гексацианоферрат(II)-ионов, содержащихся в пищевой добавке E536? Предельно допустимая концентрация E536 в колбасе — 10 мг на 1 кг продукта. Содержание железа(II) в полукопченой колбасе — 2,7 мг/100 г, плотность колбасы примите равной 1,2 г/см³, содержание воды в колбасе — 52%, константа нестойкости гексацианоферрат(II)-аниона $K_{\text{н}} = 10^{-24}$, летальная доза цианид-аниона для человека массой 80 кг — 80 мг (<http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=343>).



Памятник Карлу Шееле (1742–1786) в Стокгольме

Источник: www.snakebunk.com/photographs/swedes/men/science

Глава 9

СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

После усвоения материала главы 9 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач сведения об электронном строении *p*-металлов и их физических и химических свойствах;
- методы получения *p*-металлов из руд;
- методы получения сверхчистых кремния и германия и применение *p*-металлов в технике;
- особенности атомного строения кристаллов полупроводников;

уметь

- объяснять собственную и примесную проводимости (*p*- и *n*-типа) полупроводников;
- давать оценку физико-химическим свойствам *p*-металлов в зависимости от положения в периодической таблице химических элементов;
- составлять схемы химических реакций взаимодействия *p*-металлов с водородом, кислородом, азотом, серой, галогенами, водой, растворами кислот, щелочей, солей;

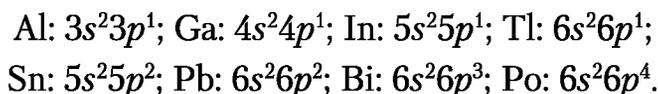
владеть

- навыками определения характеристик *p*-металлов (электронное строение, основные физико-химические свойства) по положению в периодической таблице;
 - методами составления схем получения *p*-металлов из руд и получения сверхчистых кремния и германия;
 - умением интерпретации собственной и примесной проводимости полупроводников на основе атомного строения.
-

Основные понятия

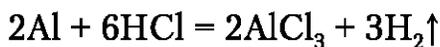
В периодической таблице *p*-элементами-металлами с 13-й по 18-ю группу являются Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Po.

Электронные формулы внешних электронных подуровней этих элементов имеют следующий вид:

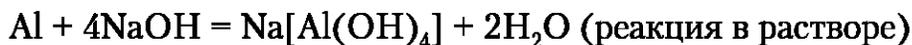


Из всех восьми *p*-металлов ярко выраженные основные свойства в своей низшей степени окисления +1 проявляет только таллий. Остальные *p*-металлы сами или в своих соединениях проявляют амфотерные свойства. При этом при движении по периодам слева направо и по группам сверху вниз усиливаются кислотные свойства. Примеры амфотерности можно привести для металла, неметалла, оксида, гидроксида.

Амфотерность металла можно показать на примере алюминия:



— реакция с кислотой;



— реакция с основанием.

Амфотерность неметалла можно показать на примере германия:

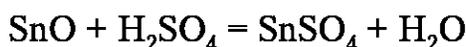


— реакция с кислотой;



— реакция с основанием.

Амфотерность оксида можно показать на примере оксида олова(II):

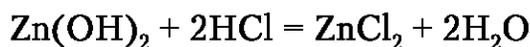


— реакция с кислотой;



— реакция с основанием.

Амфотерность гидроксида можно показать на примере гидроксида цинка (рис. 9.1):



— реакция с кислотой;



— реакция с основанием.



Рис. 9.1. Ответьте на вопрос, заданный на рисунке

Источник: www.hemi.nsu.ru/ucheb186.htm

Примеры решения задач

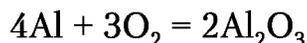
№ 9.1 [В] (учебник, № 9.4). Напишите уравнения химических реакций алюминия с водородом, кислородом, азотом, серой, хлором, водой.

Решение. Непосредственно с водородом алюминий не взаимодействует, хотя существует соединение алюминия с водородом — гидрид алюминия

AlH_3 . Оно входит в состав тетрагидроалюмината лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, который используется для получения значительного количества водорода. При нагревании или прибавлении воды $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ выделяет водород:



Реакция с кислородом:



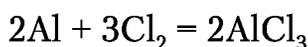
Реакция с азотом:



Реакция с серой:



Реакция с хлором:

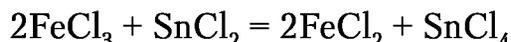


Водой алюминий пассивируется. На его поверхности образуется нерастворимая в воде оксидная пленка. Однако если предотвратить образование оксидной пленки, то реакция с водой возможна. Этот процесс можно осуществить, если использовать амальгаму — сплав алюминия с ртутью $\text{Al}-\text{Hg}$:



№ 9.2 [С] (учебник, № 9.5). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующие восстановительные свойства $\text{Sn}(\text{II})$ и окислительные свойства соединений $\text{Pb}(\text{IV})$.

Решение. Восстановительные свойства соединений $\text{Sn}(\text{II})$ иллюстрирует реакция

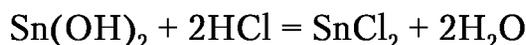


Окислительные свойства соединений $\text{Pb}(\text{IV})$ иллюстрирует реакция



№ 9.3 [В] (учебник, № 9.6). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих амфотерные свойства гидроксида олова(II).

Решение. Реакция с кислотой

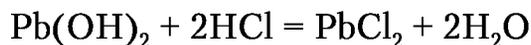


Реакция в растворе с основанием



№ 9.4 [В] (учебник, № 9.7). Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих амфотерные свойства гидроксида свинца(II).

Решение. Реакция с кислотой

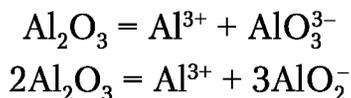


Реакция в растворе с основанием



№ 9.5 [В] (учебник, № 9.8). Приведите уравнения химических реакций, протекающих при промышленном получении алюминия.

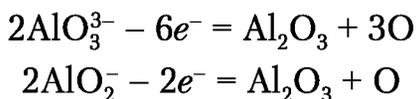
Решение. В промышленности алюминий получают электролизом расплава глинозема (2–6% Al_2O_3) в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Смесь плавится при температуре 960°C и обладает электропроводностью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятными для проведения процесса. В расплаве оксид алюминия диссоциирует:



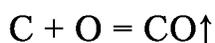
Далее на катоде идет процесс восстановления алюминия:



На аноде окисляются три- и диоксоалюминат-ионы:



При этом окисляется и материал анода:



№ 9.6 [В] (учебник, № 9.9). Напишите уравнения химических реакций свинца с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Решение. Результаты взаимодействия различны.

С разбавленной азотной кислотой происходит более сильное восстановление азота:



Концентрированная азотная кислота — как правило, более слабый окислитель, чем разбавленная:



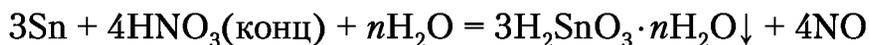
№ 9.7 [С] (учебник, № 9.10). Напишите уравнения химических реакций олова с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Решение. Результаты взаимодействия различны.

С разбавленной азотной кислотой происходит более сильное восстановление азота:

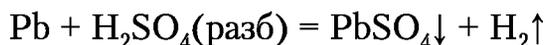


Концентрированная азотная кислота — как правило, более слабый окислитель, чем разбавленная:



№ 9.8 [В] (учебник, № 9.11). Напишите уравнения химических реакций свинца с разбавленной и концентрированной серной кислотой. Укажите условия протекания данных химических реакций.

Решение. При контакте свинца с разбавленной серной кислотой в первые мгновения их контакта на поверхности свинца протекает реакция



Образующийся сульфат свинца нерастворим в кислоте и образует защитную пленку на поверхности металла, предотвращающую его от дальнейшего взаимодействия.

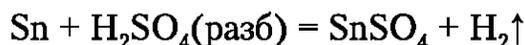
В концентрированной серной кислоте в качестве продукта реакции образуется гидросульфат свинца, растворимый в кислоте, и реакция протекает по уравнению



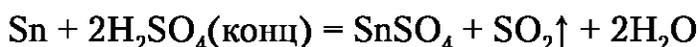
№ 9.9 [B] (учебник, № 9.12). Напишите уравнения химических реакций олова с разбавленной и концентрированной серной кислотой. Укажите условия протекания данных химических реакций.

Решение. Результаты взаимодействия различны.

Из разбавленного раствора серной кислоты олово выделяет водород, хотя и не очень активно:

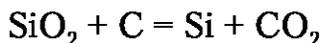


С концентрированной серной кислотой реакция протекает при нагревании и сопровождается выделением сернистого газа:

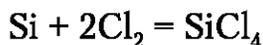


№ 9.10 [C] (учебник, № 9.13). Приведите схему получения сверхчистого кремния из оксида кремния(IV).

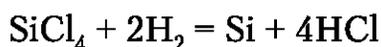
Решение. Технически чистый кремний (до 99% Si) получают главным образом восстановлением оксида кремния(IV) в электрической дуге между графитовыми электродами:



Дальнейшая очистка кремния в промышленных масштабах осуществляется путем перевода его в жидкий хлорид (непосредственным хлорированием кремния):



Хлорид очищают от примесей перегонкой и на заключительном этапе восстанавливают чистым водородом при температурах от 900 до 1100°С до чистоты 99,99%:



Для получения сверхчистого кремния (чистотой > 99,9995%), необходимого для изготовления полупроводниковых устройств, кремний подвергается дополнительной очистке методами зонной плавки и кристаллизации по методу Чохральского (рис. 9.2).

№ 9.11 [D] (учебник, № 9.14). Примеси каких атомов в алмазоподобной кристаллической решетке кремния приводят к усилению преимущественно одного из двух типов проводимости: либо *p*-типа, либо *n*-типа?

Ответ. Для получения полупроводниковых материалов с проводимостью *p*-ти-



Рис. 9.2. Установка для производства монокристаллического кремния

Источник: www.pvsm.ru/kremnij/16129

па в кристаллическую решетку кремния вводят примеси, обладающие электроакцепторными свойствами. Термин «*p*-тип» происходит от слова *positive*, обозначающего положительный заряд основных носителей. Этот вид полупроводников характеризуется дырочной природой проводимости. В четырехвалентный полупроводник кремний добавляют небольшое количество атомов трехвалентного элемента (например, галлия или индия).

Каждый атом примеси устанавливает ковалентную связь с тремя соседними атомами кремния. Для установки связи с четвертым атомом кремния у атома примеси не хватает валентного электрона. Чтобы все-таки осуществить эту связь, атом примеси захватывает валентный электрон из ковалентной связи между соседними атомами кремния и становится отрицательно заряженным ионом, вследствие чего образуется *вакансия*, или, на языке инженеров-технологов, дырка (рис. 9.3). Примеси, которые добавляют в этом случае, называются *акцепторными добавками*.

Для получения полупроводниковых материалов с проводимостью *n*-типа в кристаллическую решетку кремния вводят примеси, обладающие электродонорными свойствами из-за наличия в их внешней оболочке более четырех электронов. Термин «*n*-тип» происходит от слова *negative*, обозначающего отрицательный заряд основных носителей. Этот вид полупроводников имеет примесную природу. В четырехвалентный полупроводник кремний добавляют примесь пятивалентного полупроводника, например мышьяка или сурьмы (рис. 9.4).

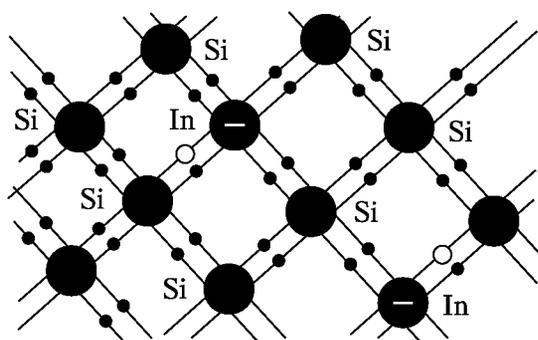


Рис. 9.3. Примеси индия в кремнии являются акцепторными добавками

Источник: <http://lib.convdocs.org/docs/index-164024.html?page=3>

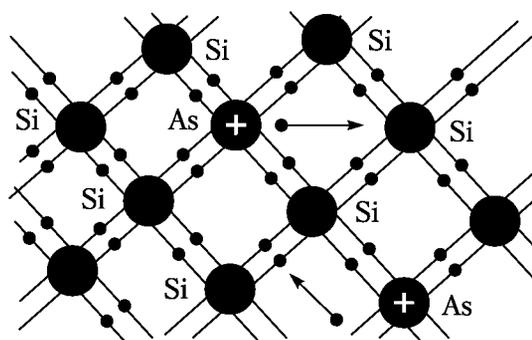


Рис. 9.4. Примеси мышьяка в кремнии являются донорными добавками

Источник: <http://lib.convdocs.org/docs/index-164024.html?page=3>

В процессе взаимодействия каждый атом примеси вступает в ковалентную связь с атомами кремния. Однако для пятого (или шестого) электрона, имеющегося у атома примеси, нет возможности для образования валентной связи. Вследствие этого «лишний» электрон переходит на энергетически невыгодную электронную оболочку с более высокой энергией, с которой для отрыва электрона от атома нужно уже меньше энергии.

Так как в этом случае перенос заряда осуществляется электронами, то данный вид полупроводников, подобно металлам, проводит электрический ток. Поэтому подобные примеси называются *донорными добавками*.

№ 9.12 [С] (учебник, № 9.15). Приведите примеры применения *p*-металлов (Al, Sn, Pb) в виде сплавов.

Ответ. *Алюминиевые сплавы*. Самыми распространенными элементами в составе алюминиевых сплавов являются медь, кремний, магний, марганец.

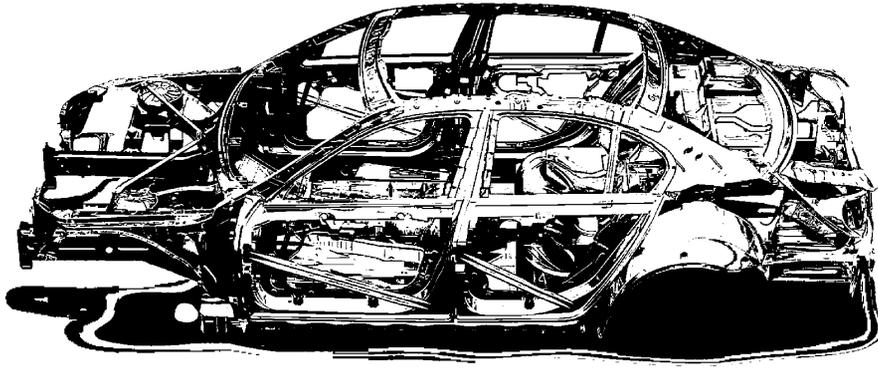


Рис. 9.5. Автомобильный кузов из алюминиевых сплавов

Источник: <http://wiki.zr.ru/Файл:Кузов 13.jpg>

нец, цинк. Например, сплавы семейства дюралюминия содержат: меди — до 4,5 % массы, магния — до 1,6%, марганца — до 0,7%. Эти сплавы — основные конструкционные материалы в авиации и космонавтике, а также других сферах с высокими требованиями к весу (рис. 9.5).

В судо- и автомобилестроении основное преимущество при внедрении алюминия и его сплавов по сравнению со сталью — снижение массы изделий. Поэтому широкое распространение получили силумины — литьевые сплавы алюминия с кремнием (содержание кремния — до 22% по массе). При их применении снижение массы, например, морских судов может достигать 50–60%. Из алюминиевых сплавов изготавливают корпуса судов, палубные надстройки, коммуникации и различного рода судовое оборудование.

Внедрение алюминиевых сплавов в строительстве уменьшает металлоемкость, повышает долговечность и надежность конструкций при эксплуатации их в экстремальных условиях (низкая температура, землетрясение и т.п.). В нефтедобыче коррозионностойкие алюминиевые сплавы дают возможность повысить эксплуатационную надежность бурильных, насосно-компрессорных и нефтегазопроводных труб. Повышенная сопротивляемость коррозионному растрескиванию позволяет применить алюминиевые сплавы при изготовлении емкостей для хранения нефти и ее продуктов.

Сплавы олова. Самыми распространенными элементами в составе оловянных сплавов являются медь, цинк, свинец, сурьма, кадмий. Важнейший сплав олова — бронза. Семейство оловянных бронз включает сплавы на основе меди с содержанием олова от 2 до 20%. Оловянные бронзы обладают высокой коррозионной стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами.

Наиболее типичными областями их применения является изготовление деталей в машиностроении — ответственные детали, работающие на трение и подвергающиеся ударным нагрузкам (червячные и зубчатые колеса и т.п.); различная водяная и паровая арматура (до 250°С); детали, работающие в морской и пресной воде, а также в других едких средах (кислотах, растворах щелочей, хлористых солей и др.). До 1947 г. в СССР чеканились монеты (рис. 9.6) из оловянной бронзы.

Другим распространенным сплавом олова является баббит — антифрикционный сплав на основе олова (около 90% Sn по массе, остальное — медь и сурьма). Баббиты разных марок предназначены для использования в виде слоя, залитого по корпусу вкладыша подшипника. Широко применяют-



Рис. 9.6. Одна из самых редких коллекционных монет СССР из оловянной бронзы

Источник: http://russiantourism.ru/blog/blog_8805.html

ся и сплавы олова в качестве припоев — сплавов со свинцом, а также, в последнее время, с заменой части свинца серебром и медью. Олово является легирующим компонентом в конструкционных сплавах титана.

Сплавы свинца. Самыми распространенными элементами в составе свинцовых сплавов являются олово, кальций, теллур, медь, сурьма, кадмий. Обычный припой (третник) представляет собой сплав примерно одной части свинца с двумя частями олова. Он широко применяется для соединения (пайки) трубо- и электропроводов. Из сурьяно-свинцовых сплавов делают оболочки телефонных кабелей и пластины аккумуляторов. Сплавы свинца с кадмием, оловом и висмутом могут иметь точку плавления, лежащую значительно ниже точки кипения воды ($\sim 70^\circ\text{C}$); из них делают плавкие пробки клапанов систем противопожарного водоснабжения. Сплав пьютер, из которого отливают столовые приборы (вилки, ножи, тарелки) (рис. 9.7), содержит 85–90% олова (остальное — свинец).

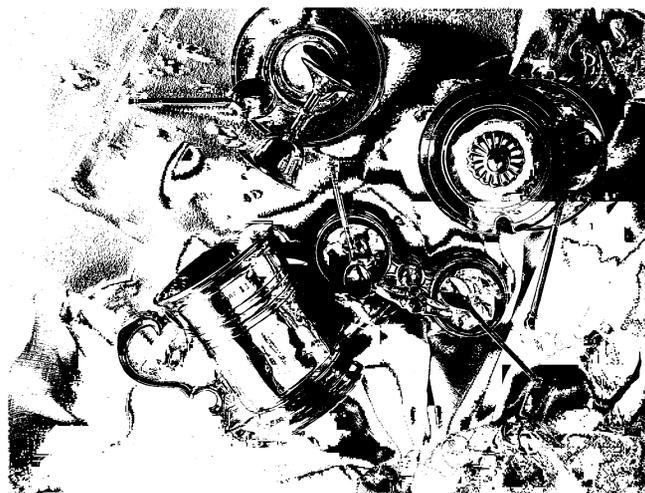


Рис. 9.7. Набор столовой посуды из сплава пьютер

Источник: <http://zarposuda.ru/pishhevoe-olovo-95-probyi-pyuter>

Подшипниковые сплавы на основе свинца, относящиеся к семейству баббитов, обычно содержат олово, сурьму и мышьяк.

Задачи для самостоятельного решения

№ 9.13 [В]. Почему алюминий, содержание которого в земной коре почти в два раза больше, чем железа, до конца XIX в. считался очень дорогим металлом и не имел технического значения?

В то время алюминий получался по методу Фридриха Вёлера — восстановлением калием из безводного хлорида алюминия. В 1857 г. во Франции была выпущена из алюминия монета в 20 франков массой 3,65 г, а монета то-

го же номинала из золота имела массу 6,44 г (www.sixbid.com/browse.html?auction=415&category=8553). Насколько была выше цена алюминия по отношению к золоту в 1857 г. во Франции? Напишите уравнение реакции получения алюминия по способу Вёлера и на основании его анализа объясните, почему «черные копатели» (археологи-любители с металлоискателями) не находят таких монет?

Пояснение к задаче. Это историко-химическая задача, демонстрирующая технологический прогресс способов получения алюминия. Кроме того, это мостик к будущей теме «Коррозия», поскольку ответ на последний вопрос позволит в дальнейшем яснее понять и явление легирования, и сущность анодных металлических покрытий.

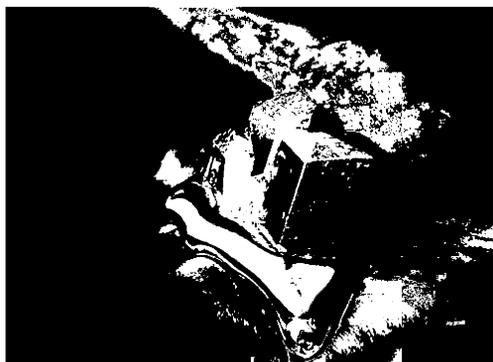


Рис. 9.8. Металл, температура плавления которого ниже температуры руки человека

Источник: <http://mathscinet.ru/news>

№ 9.14 [A]. Какой *p*-металл плавится (рис. 9.8) от тепла руки?

№ 9.15 [A]. Почему из активного металла алюминия, стоящего в ряду активности металлов значительно левее водорода, изготавливаются изделия, постоянно контактирующие с водой? Почему, однако, не рекомендуется в алюминиевой посуде готовить овощные блюда, особенно из кислых или маринованных овощей; отваривать соленую рыбу; готовить фруктовые компоты; кипятить молоко; хранить овощные блюда, щи, рассольники, соленую рыбу и другие солёности и копчености?

Как объяснить тот факт, что и кислые щи, и такие щелочные фрукты и овощи, как абрикосы, помидоры, морковь, при приготовлении и хранении в алюминиевой посуде могут испортить и посуду, и приготовленное блюдо?

№ 9.16 [B]. Сколько литров водорода можно получить реакцией 1 кг комплексного соединения алюмогидрида лития ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$) с 1 л воды?

№ 9.17 [B]. Большая часть производимого олова используется для получения белой жести (листового железа, покрытого тонким слоем олова), идущей на изготовление консервных банок. Напишите уравнения реакций регенерации олова.

№ 9.18 [C]. Известно кислородное соединение *p*-металла, которое окисляет кислород, входящий в состав его кристаллогидрата $\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Какой это металл, если при самоокислении-самовосстановлении 516 г этого кристаллогидрата (металл восстанавливается до степени окисления +3) получается 22,4 л кислорода при н.у.?

№ 9.19 [D]. Химия инертных газов началась с синтеза в 1961 г. канадским химиком Н. Бартлеттом (см. <http://lib.rus.ec/b/374099/read>) гексахлорплатината ксенона XePtF_6 . Эта химия в основном опиралась на окислительные способности фтора. В XXI в. новое слово сказала криохимия.



Нил Бартлетт (1932–2008) у мемориальной доски в честь открытия соединений благородных газов

Источник: www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bartlettnoblegases.html

Вот что рассказывает об этом заведующий лабораторией радиационной химии МГУ им. М. В. Ломоносова, доктор химических наук В. И. Фельдман: «Физико-химики любят применять такой метод: заморозить смесь инертного газа с молекулами какого-либо вещества. Остыв до температуры между 4 и 20 К, эти молекулы оказываются в изоляции в так называемой матрице твердого инертного газа. Далее можно действовать светом или ионизирующим излучением и смотреть, что за промежуточные частицы получаются».

Методом криогенного фотолиза и радиолиза были получены соединения:

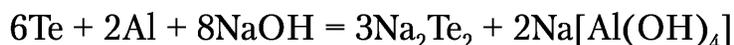
а) гидроксо-благородный газ-гидрид с молярной массой 149,3 г/моль;

б) фтор-благородный газ-гидрид с молярной массой 59,9 г/моль;

в) этинил-благородный газ-гидрид с молярной массой 157,3 г/моль (это органическое соединение благородного газа, поскольку этинил — радикал ацетилена C_2H_2).

Напишите молекулярные формулы этих соединений, определив в каждом случае атомную массу входящего в соединение благородного газа.

№ 9.20 [С]. Для очистки теллура от серы и селена используют его способность под действием восстановителя (Al, Zn) в щелочной среде переходить в растворимый дителлурид динатрия Na_2Te_2 :



Для осаждения теллура через раствор пропускают воздух или кислород:



Сколько алюминиевого порошка потребуется для очистки 100 кг загрязненного теллура (примеси 1,5% по массе) и каков будет общий выход теллура после очистки, если 3% дителлурида динатрия теряются вместе с раствором тетрагидроксоалюмината натрия?

№ 9.21 [С]. Арсенид галлия GaAs — по объему производства третий после кремния и германия полупроводниковый материал. Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия имеют более высокую радиационную стойкость, чем кремниевые, что обуславливает их использование в условиях повышенного радиационного излучения (например, в солнечных батареях, работающих в космосе, рис. 9.9). При этом эффективность преобразования энергии у них в два раза выше, чем у кремниевых.

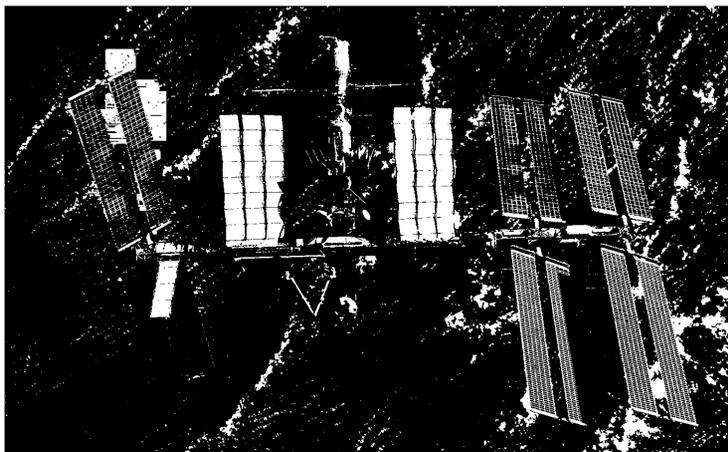
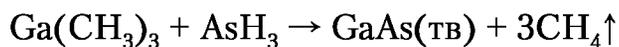


Рис. 9.9. Солнечные батареи Международной космической станции

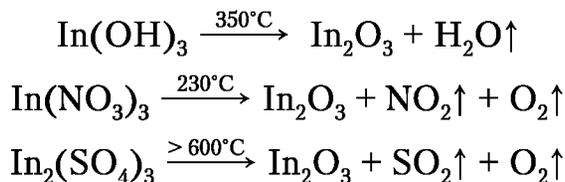
Источник: www oleny.ru/2009/07/31/v-rossii-budut-proizvodit-solnechnye-batarei-dlya.html

Кристаллическая решетка арсенида галлия относится к типу сфалерита. Выращивание монокристаллов производится по методу Чохральского, а получение пленок — по реакции



Объясните сущность метода Чохральского и изобразите кристаллическую решетку арсенида галлия.

№ 9.22 [С]. Оксид индия In_2O_3 — основа токопроводящих пленок на стекле, используемых в жидкокристаллических дисплеях и обогреваемых стеклах. Химические способы нанесения таких пленок могут быть основаны на следующих реакциях:



Нитрат и сульфат индия — растворимые в воде соли. Гидроксид индия получается осаждением из раствора его нитрата или сульфата щелочью. Проставьте стехиометрические коэффициенты в приведенных уравнениях. Предложите на их основе несколько способов нанесения пленок оксида индия на стекло.

Раздел II

**ОБЩИЕ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**



Глава 10

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

После усвоения материала главы 10 студент должен:

знать

- основные понятия и законы химической термодинамики;
- типы термодинамических систем;
- параметры и функции состояния термодинамической системы;
- экзотермические и эндотермические химические реакции;
- законы термодинамики, закон Больцмана, закон Гесса, тепловой эффект химической реакции, термохимические расчеты;

уметь

- определять тип термодинамической системы по заданным условиям;
- различать свойства и функции состояния системы;
- рассчитывать изменения функций состояния термодинамической системы;
- рассчитывать тепловой эффект химических реакций;

владеть

- навыками определения типа термодинамической системы по заданным условиям;
 - методами расчета изменения функций состояния термодинамической системы;
 - способами расчета теплового эффекта химических реакций при постоянном давлении или при постоянном объеме.
-

Основные понятия

Термодинамика рассматривает процессы, происходящие в термодинамических системах. Равновесная термодинамика имеет дело с равновесными состояниями термодинамических систем — начальным и конечным, сравнивая их между собой.

В химии термодинамическая система — это совокупность взаимодействующих веществ, отделенная от окружающей среды реальной или условной замкнутой поверхностью — границей.

Термодинамические системы различаются в зависимости от свойств их границ:

- *изолированные системы* — граница не пропускает ни вещество, ни энергию;
- *открытые системы* — граница пропускает и вещество, и энергию;
- *закрытые системы* — граница пропускает энергию, но не пропускает вещество.

В зависимости от агрегатного состояния веществ, составляющих систему, различают гомогенные системы (растворы, смеси газов) и гетерогенные системы (совокупности веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях). В основе термодинамики лежат четыре постулата, которые имеют силу законов: нулевой, первый, второй и третий.

Суть нулевого закона составляет понятие о температуре. **Нулевой закон** фиксирует направление передачи тепловой энергии — от более горячего тела к более холодному.

Первый закон термодинамики является одним из возможных представлений закона эквивалентности энергии. Он связывает тепловую энергию Q с внутренней энергией U системы и совершаемой системой работой W (например, по расширению идеального газа):

$$\Delta U = Q - W.$$

Для обоснования второго закона в термодинамику введено такое понятие, как *энтропия*. Его ввел Р. Ю. Клаузиус.

При анализе работы тепловых машин Клаузиус установил для процессов, идущих при постоянной температуре T , следующую особенность. Количество энергии, передаваемой в форме тепла ΔQ , связано с изменением некоторой величины ΔS , которая зависит только от таких параметров, как давление P и объем V , и не зависит от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное:

$$\Delta Q = T\Delta S.$$

Следовательно, S — это характеристика системы, которая является функцией состояния и может рассматриваться как *термодинамический потенциал*. Этот потенциал S и называется энтропией. Она имеет размерность [Дж/(моль · К)]. **Второй закон** имеет несколько формулировок, одна из которых звучит так.

В изолированных системах самопроизвольно протекают только процессы, не сопровождающиеся уменьшением энтропии.

В химии изменение энтропии связывают со структурными изменениями в системе: изменение объема или давления, введение в систему новых веществ (создание полупроводников) и другие перемены.



Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (1822–1888)

Источник: www.learn-math.info/historyDetail.htm?id=Clausius



Вальтер Герман Нернст (1864–1941)

Источник: www.denstoredanske.dk/@api/deki/files/20942/=410092.501.jpg?size=webview



Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858–1947)

Источник: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e9/Dr._Max_Planck.jpg

Третий закон был сформулирован В. Нернстом в 1905 г. в формы теории.

Окончательную формулировку третий закон получил в 1911 г. как термодинамический постулат М. Планка.

При стремлении температуры к нулю энтропия равновесных состояний также стремится к нулю.

Этот постулат был сформулирован еще до появления *соотношения неопределенностей* В. Гейзенберга, которое обосновывает *невозможность достижения абсолютного нуля из-за квантовой природы движения частиц*. Термодинамика пренебрегает нулевым значением энтропии, и в таблицах указываются абсолютные значения энтропий веществ S^0 [Дж/(моль · К)].

Примеры решения задач

№ 10.1 [А] (учебник, № 10.1). Сформулируйте основной подход химической термодинамики к исследованию химических превращений.

Ответ. Одни и те же законы используются термодинамикой для описания химических, физических, биологических и других типов процессов. В химии термодинамика позволяет:

- оценить энергию, выделяемую или поглощаемую в процессе химического взаимодействия;
- определить возможность протекания процесса в предложенных условиях;
- найти состав равновесной конечной системы.

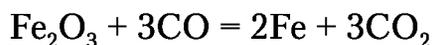
№ 10.2 [А] (учебник, № 10.5). Дайте характеристику таких функций состояния системы, как энтальпия и энтропия. Какие состояния приняты за точки отсчета изменения величин этих функций?

Ответ. *Энтальпия* — функция состояния, изменение которой позволяет оценить тепловой эффект химического процесса и определить, экзотермическим или эндотермическим он является. Точкой отсчета изменения энтальпии являются стандартные условия: температура 298,16 К и давление $1,03 \cdot 10^5$ Па. Однако только по изменению энтальпии нельзя судить о термодинамической возможности протекания процесса. Необходимо учесть изменение энтропии при данной температуре.

Энтропия — функция состояния, изменение которой позволяет оценить структурные превращения, происходящие в течение химического процесса при постоянной температуре. Точкой отсчета энтропии является абсолютный нуль температуры. Поэтому при стандартных условиях всегда имеют положительные значения энтропий образования веществ.

В процессе химических превращений изменение энтропии может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Иначе говоря, *энтропия системы во время процесса может как возрасти, так и убывать*. Самопроизвольный процесс всегда сопровождается увеличением энтропии.

№ 10.3 [А] (учебник, № 10.6). Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии для стандартных условий процесса выплавки железа в дожде:



Решение. На основании термодинамической трактовки закона Гесса

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{исходных веществ})$$

можно записать для указанной реакции (с учетом того, что для простого вещества железа значение $\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}) = 0$):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f H_{298}^0(\text{CO});$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3(-393,51) + 0 - (-822,16) - 3(-110,5) = -26,87 \text{ кДж.}$$

Изменение внутренней энергии можно оценить следующим образом. По определению

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r U_{298}^0 + p\Delta V.$$

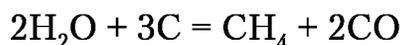
Для нахождения величины $p\Delta V$ воспользуемся уравнением Клапейрона — Менделеева

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в реагирующей системе. В рассматриваемой реакции оно равно нулю, так как в процессе получения железа при затрате 3 молей оксида СО получается 3 моля CO_2 .

Ответ. $\Delta_r H_{298}^0 = -26,87$ кДж (на реакцию); $\Delta_r U_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0$.

№ 10.4 [А] (учебник, № 10.7). Используя значения теплот сгорания, определите тепловой эффект следующей реакции при стандартных условиях:



Решение. Согласно второму следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания реагентов и энтальпий сгорания продуктов реакции. Для заданной реакции (так как $\Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0$)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 3\Delta_c H_{298}^0(\text{C}) - \Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_4) - 2\Delta_c H_{298}^0(\text{CO}) = \\ &= 3(-393,5) - (-890,2) - 2(-283,0) = 275,7 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Ответ. $\Delta_r H_{298}^0 = 275,7$ кДж.

№ 10.5 [С] (учебник, № 10.9). Рассчитайте изменение энтропии системы при смешении при н.у. 10 л аргона, 20 л кислорода и 70 л азота.

Решение. Изменение энтропии газа при смешении связано с увеличением его объема и рассчитывается по формуле

$$\Delta S = nR \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}).$$

При смешении нескольких газов $V_{\text{кон}}$ равен суммарному объему смеси газов. Количество вещества газа при н.у. находим по формуле $n = V(\text{л})/22,4$ (моль/л). Так как объем газа пропорционален количеству вещества, то отношение $V_{\text{нач}}/V_{\text{кон}}$ равно молярной доли данного газа в результирующей смеси X . Следовательно, изменение энтропии каждого газа в смеси связано с молярной долей уравнением

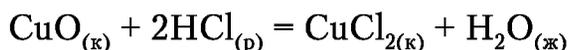
$$\Delta S = -nR \ln(X),$$

а изменение энтропии системы связано с молярными долями газов смеси уравнением

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -R[n_1 \ln(X_1) + n_2 \ln(X_2) + n_3 \ln(X_3)] = \\ &= -8,314[(10/22,4)\ln(0,1) + (20/22,4)\ln(0,2) + (70/22,4)\ln(0,7)] = \\ &= 29,71 \text{ Дж/град.}\end{aligned}$$

Ответ. $\Delta S = 29,71$ Дж/град.

№ 10.6 [С] (учебник, № 10.10). Рассчитайте изменение энтропии в следующей химической реакции для стандартных условиях при $T = 298$ К:



Решение. Энтропия является функцией состояния системы. Для расчета изменения функции состояния в химической реакции надо из значений данной функции для продуктов реакции вычесть значения данной функции для исходных веществ. В соответствии с условием задачи изменение энтропии в заданной реакции рассчитывается по следующей формуле (с учетом агрегатного состояния веществ при стандартных условиях):

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= \sum S_{298}^0 (\text{продуктов}) - \sum S_{298}^0 (\text{исходных веществ}); \\ \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{CuCl}_2) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0(\text{CuO}) - 2S_{298}^0(\text{HCl}); \\ \Delta_r S_{298}^0 &= -172,4 + (-285,84) - (-165) - 2(-166,9) = 40,56 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

Ответ. $\Delta_r S_{298}^0 = 40,56$ Дж/К.

№ 10.7 [А] (учебник, № 10.13). Без проведения расчетов укажите знак изменения энтропии в следующих процессах:

- 1) плавление кристаллического вещества при постоянной температуре;
- 2) образование кристаллов хлорида аммония из газообразных аммиака и хлористого водорода;
- 3) атмосферная коррозия железа с образованием гидроксида железа(III).

Решение. Энтропия — это функция состояния системы, характеризующая степень разупорядочения или, напротив, *структурированности* системы.

1. При плавлении кристаллов степень разупорядочения повышается: в кристалле атомы (ионы) расположены в строгом порядке, а в жидкости они совершают перемещение по всему объему жидкости. Поэтому при плавлении вещества энтропия повышается.

2. В газообразном состоянии степень разупорядочения атомов (молекул) больше, чем в жидкости или кристалле, так как газообразное вещество не ограничено объемом, как жидкость, и в нем атомы (молекулы) не располагаются в строгом порядке, как в кристалле. Поэтому при образовании кристаллического вещества из газообразных веществ энтропия уменьшается.

3. Атмосферная коррозия с образованием гидроксида железа(III) — нерастворимого кристаллического вещества — происходит в процессе взаимодействия кристаллического железа, жидкой воды и газообразного кислорода. Потому энтропия в данном процессе будет уменьшаться.

Задачи для самостоятельного решения

№ 10.8 [В]. Рассчитайте для стандартных условий количество теплоты, образовавшейся при полном сгорании указанных веществ.

Вариант	1	2	3	4	5
Вещество	CH_4	C_2H_2	H_2S	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	CH_3COOH
Количество или объем	5 молей	10 л	3 моля	2 моля	2 л

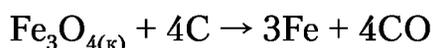
При сгорании образуются следующие вещества: из углерода — углекислый газ, из водорода — вода (газ), из серы — сернистый газ, азот выделяется в свободном состоянии.

№ 10.9 [В]. Определите для стандартных условий тепловой эффект процессов при проведении их при постоянном давлении ($\Delta_r H_{298}^0$) и при постоянстве объема ($\Delta_r U_{298}^0$).

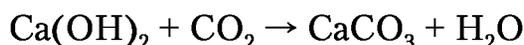
Вариант	1	2	3
Процесс	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$
Продукты	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Вариант	4	5	6
Процесс	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{O}_2$	CH_3COOH	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$
Продукты	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe} + \text{CO}_2$

№ 10.10 [В]. Объясните, почему при быстром расширении газа, давление которого превышало атмосферное, его температура понижается.

№ 10.11 [В]. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии при протекании следующей химической реакции при стандартных условиях:



№ 10.12 [В]. Рассчитайте изменение энтропии в следующей химической реакции при стандартных условиях:



№ 10.13 [С]. С помощью расчета определите, является данная реакция, протекающая при стандартных условиях, экзотермической или эндотермической:



№ 10.14 [С]. Используя зависимость энтропии идеального газа от температуры, объясните, почему при контакте газов, имеющих разную температуру, тепло переходит от газа с большей температурой к газу с меньшей температурой.

№ 10.15 [С]. В каких случаях химические реакции протекают самопроизвольно в изолированных системах?

№ 10.16 [В]. Как рассчитать стандартную энтальпию образования сложного вещества $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_2$, если стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_{298}^0 = -2560,2$ кДж/моль?

№ 10.17 [D]. Сера способна при нагревании принимать несколько аллотропных модификаций. При температуре 500 К она становится жидкой и приобретает моноклиническую структуру. Определите энтропию серы при этой температуре. Переход из твердой фазы при 298 К в жидкую происходит при нагревании до 392 К. Энтальпия плавления $\Delta_{\text{пл}} H_{392} = 1,23$ кДж/моль. Теплоемкость твердой фазы $C_v(\text{тв}) = 23,64$ Дж/(моль · К), теплоемкость жидкой фазы $C_v(\text{ж}) = 36,24$ Дж/(моль · К).

Примечание. Энтропия при 500 К содержит четыре составляющие:

$$S_{500} = S_{298}^0 + \Delta S(\text{тв}) + \Delta_{\text{пл}} S + \Delta S(\text{ж}).$$

Глава 11

ХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

После усвоения материала главы 11 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач термодинамические критерии направленности химических процессов;
- объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики;
- методы расчета и способы выражения константы равновесия;
- уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции, принцип Ле Шателье — Брауна;

уметь

- определять направления самопроизвольного протекания химических реакций;
- рассчитывать параметры химических реакций;
- определять направление смещения химического равновесия;

владеть

- навыками расчета изменения энергии Гиббса в химических реакциях;
 - навыками расчета констант равновесия обратимых химических реакций, равновесных концентраций веществ.
-

Основные понятия

Термодинамика оперирует настолько общими законами, что не имеет существенного значения, каковы свойства реальных объектов, составляющих систему. Это могут быть и разбегающиеся галактики, и разводящиеся супружеские пары. В обоих случаях действуют одни и те же тенденции: стремление к минимуму энергии и максимуму хаоса. Первая тенденция учитывается первым законом термодинамики, а вторая — вторым ее законом. Так как в подавляющем большинстве случаев мы имеем дело с *результатом совместного действия* указанных тенденций, то нужны критерии, учитывающие одновременно обе тенденции.

Таковыми критериями являются:

- для *изобарно-изотермических условий* постоянства давления и температуры — **изобарно-изотермический потенциал**, называемый часто свободной энергией Гиббса G ;
- для *изохорно-изотермических условий* постоянства объема и температуры — **изохорно-изотермический потенциал**, или свободная энергия Гельмгольца F .

Гиббс и Гельмгольц — исследователи, которые ввели в термодинамику эти термодинамические функции G и F .



Мемориальная доска на лаборатории, в которой работал Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903)

Источник: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/76/JWGibbs-bronze.jpg>



Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821–1894)

Источник: http://ru.wikipedia.org/wiki/Гельмгольц,_Герман_Людвиг_Фердинанд

Нельзя определить направление самопроизвольного протекания химической реакции, используя лишь изменения энтальпии ΔH или внутренней энергии ΔU . Самопроизвольное протекание химической реакции определяется по изменению энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

или по изменению энергии Гельмгольца ΔF :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0.$$

И в первое, и во второе неравенства кроме изменения энтальпии и внутренней энергии входит *изменение энтропии* ΔS . Следовательно, невозможно определить направление самопроизвольного протекания химической реакции, используя изменения только энтальпии ΔH или внутренней энергии ΔU . Необходим учет изменения *энтропии*, играющей роль структурного фактора системы, в которой совершается химический процесс,

Для любого процесса при любых условиях изменение энергии Гиббса в химической реакции может быть рассчитано по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S.$$

При стандартных условиях или близких к ним (например, при температуре до 1000 К), изменение энергии Гиббса в химической реакции может быть рассчитано по формуле

$$\Delta_r G = \sum \nu \Delta_f G(\text{продукты}) - \sum \nu \Delta_f G(\text{реагенты}),$$

где ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Для окислительно-восстановительных реакций (например, для процессов в гальванических элементах) изменение энергии Гиббса может быть рассчитано по формуле

$$\Delta_r G = -nF\Delta E,$$

где n — количество молей электронов, переходящих от восстановителя к окислителю; ΔE — электродвижущая сила гальванического элемента, в котором протекает данная реакция.



Анри Луи Ле Шателье (1850—1936)

Источник: www.ourstory.info/library/3-FF/SLF/images/prof10.jpg



Карл Фердинанд Браун (1850—1918)

Источник: www.computerhistory.org/semi-conductor/timeline/1874-semiconductor.html

Если известно значение стандартной константы равновесия K^0 обратной химической реакции, то стандартное изменение энергии Гиббса может быть рассчитано по формуле

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура в кельвинах.

Возможности влияния на состояние равновесия определяет **принцип Ле Шателье — Брауна**. Он гласит: если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывается внешнее воздействие (изменении состава, температуры, давления), смещающее равновесное состояние, то в системе возникают самопроизвольные процессы, противодействующие влиянию этих воздействий.

Примеры решения задач

№ 11.1 [С] (учебник, № 11.1). Почему нельзя определить направление самопроизвольного протекания химической реакции, используя только изменение энтальпии или внутренней энергии?

Ответ. Как известно, многие реакции самопроизвольно протекают с поглощением (эндотермические) или с выделением (экзотермические) тепла. Поэтому изменение энтальпии в самопроизвольно протекающей реакции $\Delta_r H^0$ может иметь как положительный знак (для эндотермических реакций) так и отрицательный (для экзотермических реакций). Поэтому по изменению энтальпии невозможно определить направление самопроизвольного протекания химической реакции.

Если химическая реакция протекает в изолированной системе, то изменение внутренней энергии равно нулю, так как нет обмена энергией с окружающей средой. Внутренняя энергия системы не может ни увеличиваться, ни уменьшаться. Однако многие химические реакции самопроизвольно протекают в изолированных системах. Таким образом, изменение внутренней энергии так же не может быть критерием самопроизвольности протекания химической реакции, как и изменение энтальпии.

№ 11.2 [А] (учебник, № 11.4). Какие вам известны формулы расчета энергии Гиббса в химической реакции?

Ответ. Расчет изменения энергии Гиббса в химической реакции можно осуществить по нескольким формулам.

1. По табличным значениям $\Delta_f G_{298}^0$ можно рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса реакции при температуре 298 К. Для этого нужно из сумм энергий Гиббса образований продуктов реакций $\sum \Delta_f G_{298}^0$ (продуктов) вычесть сумму энергий Гиббса образований исходных веществ $\sum \Delta_f G_{298}^0$ (исходных веществ) с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f G_{298}^0(\text{исходных веществ}).$$

Для реакции



выражение для изменения энергии Гиббса в результате реакции $\Delta_r G_{298}^0$ (индекс r означает *reaction* – реакция) следует записать в таком виде:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{SO}_3) + \Delta_f G_{298}^0(\text{Na}_2\text{O})].$$

В формулу подставляются значения изменения энергии Гиббса для процесса образования вещества $\Delta_f G_{298}^0$ (индекс f означает *formation* – образование), взятые из таблиц.

2. Для температур, отличающихся от стандартных, приблизительное значение $\Delta_r G_T^0$ рассчитывают по объединенному уравнению первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0.$$

В этом случае зависимость $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ от температуры не учитывается. Предварительно по таким же алгоритмам, как выше, рассчитывают изменения энтальпии $\Delta_r H_{298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{исходных веществ})$$

и энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ процесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum S_{298}^0(\text{исходных веществ}).$$

3. Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, изменение энергии Гиббса может быть рассчитано по следующему уравнению:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -nF\Delta E^0,$$

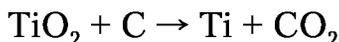
где n – количество молей электронов, переходящих от восстановителя к окислителю по уравнению химической реакции; F – число Фарадея; ΔE^0 – ЭДС гальванического элемента, в котором протекает данная окислительно-восстановительная реакция.

4. Если известна стандартная константа равновесия K^0 , значение $\Delta_r G_{298}^0$ можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K^0.$$

№ 11.3 [С] (учебник, № 11.5). Рассчитайте изменение энергии Гиббса в следующей химической реакции при стандартных условиях и оцените

температуру, при которой возможно самопроизвольное протекание данной реакции:



Решение. Для расчета изменения энергии Гиббса при стандартных условиях воспользуемся уравнением

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ti}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2) - (\Delta_f G_{298}^0(\text{TiO}_2) + \Delta_f G_{298}^0(\text{C})).$$

Так как для простых веществ, находящихся в стандартном состоянии при стандартных условиях, $\Delta_f G_{298}^0 = 0$, то вышеприведенное уравнение упрощается:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta_f G_{298}^0(\text{TiO}_2).$$

Отсюда

$$\Delta_r G_{298}^0 = -394,38 - (-881,6) = 487,22 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, то самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях невозможно. Для оценки температуры, при которой возможно самопроизвольное протекание данной реакции, необходимо использовать объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0.$$

Условие самопроизвольного протекания химической реакции $\Delta_r G_{298}^0 < 0$, следовательно,

$$\Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 < 0.$$

Решаем неравенство относительно T и получаем

$$T > \Delta_r H_{298}^0 / \Delta_r S_{298}^0.$$

Изменения энтальпии и энтропии в химической реакции рассчитываются как разности сумм соответствующих характеристик продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{TiO}_2) = -393,51 - (-941,0) = \\ &= 547,9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

(так как $\Delta_f H_{298}^0$ простых веществ равно нулю);

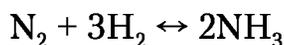
$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{Ti}) + S_{298}^0(\text{CO}_2) - (S_{298}^0(\text{TiO}_2) + S_{298}^0(\text{C})) = \\ &= 30,6 + 213,684 - (50,2 + 5,74) = 187,36 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}. \end{aligned}$$

Подставляем полученные значения в неравенство для оценки T и получаем

$$T > 547\,490 / 187,34 > 2922 \text{ К}.$$

Ответ. $\Delta_r H_{298}^0 = 487,22$ кДж, самопроизвольное протекание реакции возможно при $T > 2922$ К.

№ 11.4 [В] (учебник, № 11.6, 11.7). Дайте определение химического равновесия, приведите формулы констант равновесия, выраженных через концентрации, давления, молярные доли для следующей обратимой химической реакции:



Решение. Химическое равновесие — это состояние системы, при котором все параметры состояния остаются постоянными, а изменения всех термодинамических функций равны нулю. Динамический характер химического равновесия дает возможность для его смещения при изменении параметров состояния. В результате смещения равновесия система переходит в состояние нового равновесия, но при этом *константа равновесия остается постоянной, если температура осталась прежней.*

Константа равновесия может быть выражена через концентрации веществ — участников реакции:

$$K_c = C(\text{NH}_3)^2 / (C(\text{N}_2)C(\text{H}_2)^3);$$

через давления (газообразных компонентов реакции):

$$K_p = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3);$$

через молярные доли X :

$$K_x = X(\text{NH}_3)^2 / (X(\text{N}_2)X(\text{H}_2)^3).$$

№ 11.5 [В]. Используя принцип Ле Шателье — Брауна, объясните, почему диссоциация уксусной кислоты уменьшается при добавлении к водному раствору кислоты твердого ацетата калия.

Решение. Запишем уравнения электролитической диссоциации уксусной кислоты и ее соли:



В отличие от слабого электролита, которым является уксусная кислота CH_3COOH , ее соль — ацетат натрия CH_3COONa — в воде диссоциирует на 100% и полностью превращается в ионы CH_3COO^- и Na^+ . При добавлении соли в растворе резко возросло (из-за полной диссоциации сильного электролита) количество анионов кислотного остатка. Константа равновесия $K_{\text{дисс}}$ электролитической диссоциации уксусной кислоты зависит только от температуры (и еще от природы вещества):

$$K_{\text{дисс}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Чтобы при увеличении концентрации анионов CH_3COO^- сохранилась неизменной величина $K_{\text{дисс}}$, должна возрасти концентрация самой уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$. Это в соответствии с принципом Ле Шателье — Брауна возможно лишь при возникновении в системе самопроизвольного процесса, увеличивающего концентрацию уксусной кислоты, т.е. процесса сдвига равновесия электролитической диссоциации кислоты влево — в сторону исходного вещества.

Ответ. Диссоциация уксусной кислоты уменьшается при добавлении к водному раствору кислоты твердого ацетата калия из-за сдвига равновесия электролитической диссоциации влево — в сторону исходного вещества.

Задачи для самостоятельного решения

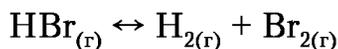
№ 11.6 [А]. При помощи расчетов определите, в каком случае выделяется больше тепла при стандартных условиях — при сгорании 1 л метана или 1 л пропана.

№ 11.7 [В]. Приведите пример химических равновесий, на которые не оказывает воздействие изменение давления.

№ 11.8 [В]. Используя уравнение изотермы химической реакции, объясните действие на равновесие увеличения концентраций: а) реагентов; б) продуктов реакции.

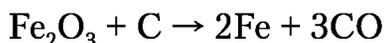
№ 11.9 [В]. Используя правило фаз Гиббса — Коновалова, объясните, почему в двухкомпонентной системе не могут находиться в равновесии пять фаз.

№ 11.10 [В]. Рассчитайте значение константы химического равновесия для обратимой химической реакции, протекающей при постоянном объеме:



если начальные концентрации всех веществ равны 0,01 моль/л, а равновесная концентрация водорода равна 0,015 моль/л.

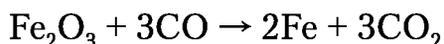
№ 11.11 [В]. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в следующей химической реакции при стандартных условиях и оцените температуру, при которой возможно самопроизвольное протекание данной реакции:



№ 11.12 [С]. Используя уравнение изотермы химической реакции, объясните влияние на равновесие температуры в случаях протекания: а) экзотермической реакции; б) эндотермической реакции.

№ 11.13 [D]. Используя правило фаз Гиббса — Коновалова, рассчитайте максимальное число фаз в трехкомпонентной системе при условии, что состав системы соответствует стехиометрическому.

№ 11.14 [В]. Определите число степеней свободы для гетерогенного процесса получения железа в доменном процессе:



Глава 12

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

После усвоения материала главы 12 студент должен:

знать

- как применять основные понятия и законы химической кинетики;
- кинетические уравнения нулевого, первого и второго порядков;
- период полупревращения, температурный коэффициент и энергию активации химической реакции, закон действующих масс, правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса;

уметь

- рассчитывать скорость химических реакций;
- решать интегральные кинетические уравнения 1-го и 2-го порядков;
- определять концентрации веществ в заданный момент времени;

владеть

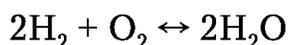
- навыками решения интегральных кинетических уравнений 1-го и 2-го порядков;
 - методами определения констант скорости и времени протекания химической реакции;
 - методами расчета концентраций исходных веществ и продуктов реакций в заданный момент времени;
 - методами расчета температурных коэффициентов и энергий активации химических реакций.
-

Основные понятия

Скорость химической реакции — изменение числа молей вещества за единицу времени в единице объема:

$$r = dC/dt \text{ [моль/(л·с)]}.$$

Скорость реакции не может быть отрицательной (если реакция не идет, то ее скорость равна нулю), поэтому в выражении для скорости ставят либо знак «плюс», либо знак «минус». «Плюс» ставится для продукта реакции, так как его концентрация возрастает, а «минус» — для исходного вещества, концентрация которого убывает по ходу реакции. Например, для реакции образования воды из простых веществ водорода и кислорода



выражение для скорости запишется таким образом:

$$r = dC/dt = -1/2(dC_{\text{H}_2}/dt) = -dC_{\text{O}_2}/dt = +1/2(dC_{\text{H}_2\text{O}}/dt).$$

Закон действующих масс (основной постулат химической кинетики): скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению

концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенную математическую степень.

Для приведенной выше реакции выражение закона действующих масс (ЗДМ) записывается для прямой (r_1) и обратной (r_2) реакций следующим образом:

$$r_1 = k_1(C_{\text{H}_2})^2(C_{\text{O}_2})^1; \quad r_2 = k_2(C_{\text{H}_2\text{O}})^2.$$

Константа скорости реакции k_i — эмпирический фактор, учитывающий природу реагирующих веществ и применимый только к элементарным актам химических реакций.

Показатель математической степени при концентрации каждого вещества называется **порядком реакции по данному веществу** и определяется только экспериментальным путем. Порядок реакции зависит от механизма процесса. Численно порядок реакции может быть как положительным, так и отрицательным, целым или дробным, а также равным нулю. Он отражает общие особенности всего процесса (многостадийность, каталитический характер и пр.) и, как правило, не совпадает со стехиометрическими коэффициентами. Однако в учебных задачах (с целью приобретения навыков расчета) стехиометрические коэффициенты принимаются численно равными порядку реакции по отдельным веществам.

Механизм процесса — совокупность отдельных стадий процесса (элементарных актов), приводящих к конечным продуктам.

Элементарный акт — момент непосредственного взаимодействия частиц, участвующих в реакции, друг с другом. Число частиц, участвующих в элементарном акте, называется **молекулярностью**, устанавливается специальными исследованиями и не может превышать трех.

В подавляющем числе реакций в элементарном акте участвует одна или две частицы: большинство взаимодействий при химических процессах моно- или бимолекулярные (соответственно, первого или второго кинетического порядка).

Как правило, взаимодействие рассматривается при стандартной температуре, равной 25°C (298 К), но возможен учет влияния температуры с помощью эмпирического правила Вант-Гоффа:

$$r_{T_1} = r_{T_2} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

Доля активных частиц, способных сразу же после столкновения вступать в химическую реакцию, в системе, как правило, невелика. Такие частицы должны обладать повышенной энергией, чтобы преодолеть **энергетический барьер** между начальным и конечным состояниями системы. Чтобы увеличить долю таких молекул и ускорить реакцию, необходимо ввести дополнительно **энергию активации** химической реакции.

Энергия активации — величина дополнительной энергии, которую нужно ввести в систему в расчете на 1 моль реагирующих компонентов, чтобы перевести систему в реакционноспособное состояние.



Якоб Хендрик Вант-Гофф
(1852–1911)

Источник:

<http://solmagazine.files.wordpress.com/2012/07/vant-hoff-www-kb-nl1.jpg>



Сванте Аррениус (1859–1927)

Источник: www.biografiasyvidas.com/biografia/a/fotos/arrhenius_2.jpg

Расчет величины энергии активации химического процесса производится по уравнению Аррениуса

$$k = k_0 \exp[-E_A/(RT)]$$

или в более удобной для практического использования логарифмической форме записи

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/(RT).$$

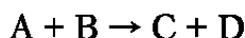
Здесь k_0 — предэкспоненциальный множитель, отражающий по своему физическому смыслу число столкновений в единице объема реакционной смеси (для большинства химических реакций второго порядка $k_0 = 10^{11} \div 10^{13}$ л/(моль · с)); E_A — экспериментально определяемая энергия активации.

Примеры решения задач

№ 12.1 [В] (учебник, № 12.2). Напишите выражение закона действующих масс для элементарной химической реакции и выражение основного постулата химической кинетики для сложной химической реакции. В чем заключается их принципиальное различие?

Решение. Уравнение элементарной химической реакции отражает механизм протекания процесса, поэтому показатель степени концентрации реагирующего вещества в выражении закона действующих масс равен стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

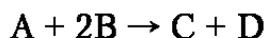
Например, для бимолекулярной элементарной реакции типа



выражение закона действующих масс имеет вид

$$r = kC_A C_B,$$

а для тримолекулярной элементарной реакции типа



выражение закона действующих масс имеет вид

$$r = kC_A C_B^2.$$

В обоих случаях показатели степени концентраций реагирующих веществ равны стехиометрическим коэффициентам 1 и 2.

Если же механизм протекания реакции сложный, осуществляется в несколько стадий и уравнение реакции отражает только количественные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции, то в *математическом выражении зависимости скорости реакции от концентрации показатель степени концентрации реагирующего вещества не равен стехиометрическому коэффициенту, а определяется экспериментально и может быть не целочисленным.*

Для обеих вышеприведенных реакций выражение основного постулата химической кинетики будет иметь одинаковый вид

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta,$$

где α и β — показатели степени концентраций реагирующих веществ.

При внешнем сходстве математических выражений принципиальное различие записи закона действующих масс для элементарной химической реакции и выражения основного постулата химической кинетики для сложной химической реакции заключается в следующем. Показатели степеней концентраций реагирующих веществ для элементарного акта реакции равны стехиометрическим коэффициентам, а для сложной реакции определяются экспериментально и могут быть нецелочисленными.

№ 12.2 [В] (учебник, № 12.3). Корректно ли сравнивать значения скорости химических реакций различных порядков по величинам их констант скорости?

Ответ. Такое сравнение корректно только для *реакций одного порядка*, так как при одинаковых концентрациях реагирующих веществ скорость реакции будет тем больше, чем больше константа скорости реакции, в соответствии с уравнением

$$r = kC^n.$$

Для *реакций разных порядков* такое сравнение будет некорректным, так как, например, большее значение константы скорости может соответствовать меньшему значению самой скорости реакции.

Пусть для реакции первого порядка константа скорости в два раза больше, чем для реакции второго порядка, т.е. $r_1 = 2kC$; $r_2 = kC^2$. Тогда при одной и той же концентрации реагирующих веществ соотношение скоростей реакций может быть больше для реакции второго порядка в несколько раз в зависимости от концентрации реагирующих веществ:

$$r_2/r_1 = kC^2/2kC = C/2.$$

При $C < 2$ скорость реакции второго порядка будет меньше скорости реакции первого порядка, при $C = 2$ скорости обеих реакций будут равны, а при $C > 2$ скорость реакции второго порядка будет больше скорости реакции первого порядка.

Таким образом, сравнение нужно производить с осторожностью, учитывая концентрации реагирующих веществ. Обычно реакция более высокого порядка протекает быстрее.

№ 12.3 [В] (учебник, № 12.4). Зависят ли скорость гомогенной химической реакции от объема реакционной системы, а скорость гетерогенной реакции — от площади межфазной поверхности?

Ответ. Скорость гомогенной химической реакции вычисляется по изменению концентрации в единицу времени. Для одной и той же химической реакции изменение концентрации не зависит от объема, так как в выражении

$$r = -dC/dt$$

для определения скорости реакции r объем не фигурирует.

Для гетерогенной реакции, если скорость рассчитывается по изменению поверхностной концентрации в единицу времени, она не зависит от площади поверхности, так же как и скорость гомогенной реакции не зависит от

объема. Если скорость гетерогенной реакции вычисляется по изменению объемной концентрации, например при реакции твердого металла с раствором кислоты, то в этом случае скорость изменения концентрации соли металла в растворе и скорость изменения концентрации кислоты в растворе будут зависеть от площади поверхности металла: скорость будет тем выше, чем больше площадь поверхности.

№ 12.4 [В] (учебник, № 12.5). Напишите математическое выражение правила Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Рассчитайте, какое значение энергии активации имеют реакции, для которых коэффициент Вант-Гоффа равен трем. Примите начальную температуру равной 300 К.

Решение. Правило Вант-Гоффа формулируется следующим образом: при повышении температуры на 10 градусов (Цельсия) скорость химической реакции возрастает в 2—4 раза. Температурный коэффициент Вант-Гоффа r показывает, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при повышении температуры на 10 градусов. Математическое выражение правила Вант-Гоффа имеет следующий вид:

$$r_2 = r_1 \gamma^{\Delta T/10},$$

где r_2 — скорость химической реакции при температуре T_2 ; r_1 — скорость химической реакции при температуре T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$.

Уравнение Аррениуса связывает константу скорости химической реакции с энергией активации и температурой:

$$k = k_0 \exp[-E_A/(RT)],$$

где k — константа скорости химической реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E_A — энергия активации химической реакции.

Для расчета энергии активации химической реакции при заданном значении коэффициента Вант-Гоффа $r = 3$, запишем уравнения Аррениуса для двух температур 300 и 310 К:

$$k_{300} = k_0 \exp[-E_A/(300R)]; \quad k_{310} = k_0 \exp[-E_A/(310R)].$$

Разделив второе уравнение на первое, получим

$$k_{310}/k_{300} = \exp[10E_A/(310 \cdot 300R)].$$

Прологарифмируем полученное выражение и получим новое уравнение

$$\ln(k_{310}/k_{300}) = 10E_A/(310 \cdot 300R),$$

пригодное для расчета энергии активации:

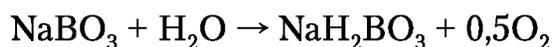
$$E_A = 310 \cdot 300R \cdot \ln(k_{310}/k_{300})/10.$$

По условию задачи $k_{310}/k_{300} = 3$, так как при повышении температуры возрастание скорости реакции пропорционально возрастанию константы скорости реакции. Используя табличное значение $R = 8,314$ Дж/(моль · град), получим значение энергии активации

$$\begin{aligned} E_A &= (310 \cdot 300 \cdot 8,314 \cdot \ln 3)/10 = 93\,000 \cdot 8,314 \cdot 1,099 = \\ &= 84\,945 \text{ Дж/моль} = 84,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ. $E_A = 84,9$ кДж/моль.

№ 12.5 [D] (учебник, № 12.6). Разложение пербората натрия



является реакцией первого порядка. Константы скорости при $T_1 = 323,2$ К и $T_2 = 328,2$ К соответственно равны $4,2 \cdot 10^{-3}$ и $6,1 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Вычислите энергию активации (E_A) и время, в течении которого при $T_3 = 313,2$ К разложится 90% соли.

Решение. При повышении температуры от $T_1 = 323,2$ К до $T_2 = 328,2$ К константа скорости реакции возросла в $6,1 \cdot 10^{-3} / (4,2 \cdot 10^{-3})$ т.е. в 1,452 раза. Используя уравнение Аррениуса, рассчитаем энергию активации данной химической реакции.

Запишем уравнения Аррениуса для двух температур T_1 и T_2 :

$$k_1 = k_0 \exp[-E_A / (RT_1)]; \quad k_2 = k_0 \exp[-E_A / (RT_2)].$$

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$k_2/k_1 = \exp[\Delta TE_A / (T_2 T_1 R)].$$

Прологарифмируем полученное уравнение и запишем выражение для энергии активации:

$$E_A = T_2 T_1 R \ln(k_2/k_1) / \Delta T.$$

Подставим числовые значения и рассчитаем энергию активации:

$$E_A = 328,2 \cdot 323,2 \cdot 8,314 \cdot \ln(1,452) / 5 = 65\,705 \text{ Дж/моль} = 65,7 \text{ кДж/моль}.$$

Для решения второй части задачи необходимо рассчитать константу скорости реакции k_3 при температуре $T_3 = 313,2$ К. Сначала рассчитаем предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса:

$k_0 = k_1 \exp[E_A / (RT_1)] = 4,2 \cdot 10^{-3} \exp[65\,705 / (8,314 \cdot 323,2)] = 1,748 \cdot 10^8$ мин⁻¹,
а затем k_3 :

$$k_3 = k_0 \exp[-E_A / (RT_3)] = 1,748 \cdot 10^8 \exp[-65\,705 / (8,314 \cdot 313,2)] = \\ = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

Согласно кинетическому уравнению реакции первого порядка концентрация исходного вещества изменяется с течением времени следующим образом:

$$C_t = C_0 \exp(-kt).$$

По условию задачи надо найти время, в течение которого разложится 90% вещества, т.е. останется 10%, или $0,1C_0$. Следовательно,

$$0,1C_0 = C_0 \exp(-k_3 t).$$

Отсюда $0,1 = \exp(-k_3 t)$.

Решим это уравнение относительно t и найдем его значение, подставив числовое значение k_3 :

$$t = -\ln(0,1) / k_3 = 2,3 / (1,92 \cdot 10^{-3}) = 1198 \text{ мин} \approx 20 \text{ ч}.$$

Ответ. Энергия активации равна 65,7 кДж/моль; время разложения 90% вещества составляет 1198 мин \approx 20 ч.

Задачи для самостоятельного решения

№ 12.6 [А]. Рассчитайте скорость гомогенной необратимой химической реакции, протекающей по кинетическому уравнению второго порядка, для следующих данных: начальная концентрация $C_0 = 1,7$ моль/л, константа скорости $k = 3,7 \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

№ 12.7 [В]. Какое значение концентрации раствора вещества будет через 10 мин после начала реакции, если разложение вещества происходит необратимо по кинетическому уравнению реакции первого порядка, $C_0 = 2,5$ моль/л, константа скорости реакции $k = 2,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

№ 12.8 [А]. Рассчитайте скорость химической реакции при температуре 25°C, если при 20°C она была равна 0,004 моль·л⁻¹·с⁻¹, а коэффициент Вант-Гоффа равен $\gamma = 2,6$.

№ 12.9 [В]. Рассчитайте константу скорости химической реакции первого порядка, если при концентрации 0,15 моль/л скорость реакции была равна $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

№ 12.10 [В]. Рассчитайте коэффициент Вант-Гоффа химической реакции, если при понижении температуры от 20 до 5°C скорость реакции уменьшилась в четыре раза.

№ 12.11 [В]. Рассчитайте время, в течение которого концентрация вещества уменьшится в восемь раз, для реакции второго порядка при равных исходных концентрациях веществ, если константа скорости реакции $k = 1,87 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а $C_0 = 0,05$ моль/л.

№ 12.12 [С]. Определите порядок химической реакции по данному веществу, если при повышении концентрации вещества в 3,5 раза скорость реакции возросла в восемь раз.

№ 12.13 [С]. Рассчитайте энергию активации химической реакции первого порядка, если при температуре 10°C за 1 ч прореагировало 20% вещества, а при 25°C — 40%.

№ 12.14 [D]. Срок хранения продукта при $T = 5^\circ\text{C}$ составляет трое суток, а при 18°C — 12 ч. Определите коэффициент Вант-Гоффа реакции разложения продукта и рассчитайте время хранения при $T = -12^\circ\text{C}$, считая, что зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа.

№ 12.15 [D]. Что больше влияет на скорость химических реакций первого и второго порядков: повышение концентрации в два раза или повышение температуры на 5 градусов? Ответ обоснуйте.

Глава 13

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ. КАТАЛИЗ

После усвоения материала главы 13 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач представления о диффузии и об адсорбции;
- лимитирующую стадию гетерогенной химической реакции;
- диффузионный, кинетический и смешанный режимы протекания гетерогенной химической реакции;
- различия гомогенного и гетерогенного катализа;

уметь

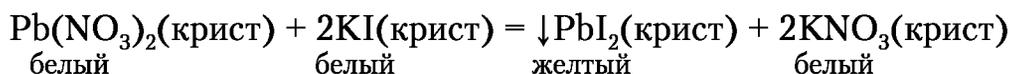
- выделять стадии гетерогенной химической реакции;
- рассчитывать скорость гетерогенных химических реакций;
- решать задачи на определение энергии активации химической реакции, протекающей с катализатором и без катализатора;
- решать задачи на определение времени протекания химической реакции с катализатором и без катализатора;

владеть

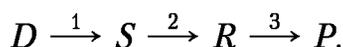
- навыками составления выражений зависимости скорости гетерогенной химической реакции от концентрации или давления реагирующего вещества;
 - методами расчета скорости гетерогенных химических реакций;
 - навыками решения задач на определение энергии активации и времени протекания химической реакции.
-

Основные понятия

Гетерогенными называются процессы, в которых участвуют вещества, находящиеся в разных агрегатных состояниях или в одинаковых агрегатных состояниях, но в разных фазах. Это может быть взаимодействие твердого вещества с газообразным или жидким веществом или двух твердых веществ. Например, при растирании двух белых кристаллических веществ — нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и иодида калия KI — в результате их взаимодействия появляется продукт реакции — иодид свинца PbI_2 желтого цвета:



В протекании гетерогенных реакций имеется несколько отличий от гомогенных взаимодействий. Если при гомогенных процессах рассматривается только вероятность столкновений реагирующих частиц, зависящая главным образом от концентрации, то механизм гетерогенных взаимодействий включает несколько стадий:

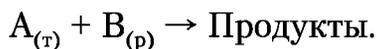


Этапы взаимодействия, составляющие общую последовательность 1–2–3, таковы: D — диффузия частиц к поверхности S , на которой происходит реакция R , и последующий затем отвод P продуктов реакции. Каждый из этих микропроцессов — причина и следствие для остальных. Лишь их совокупность описывает комплекс гетерогенного процесса, протекающего в системе. Особенность состоит в том, что каждый из них происходит самостоятельно, самопроизвольно, с разной скоростью и независимо от других. В этой последовательности общая скорость определяется скоростью самой медленной — *лимитирующей стадии*. Так же как при автомобильном путешествии общая скорость определяется не движением по шоссе, а скоростью преодоления пробок на трассе.

Ускорить прохождение самой медленной стадии в гетерогенном и гомогенном превращениях способны вещества, которые называются **катализаторами**, а сам процесс с их участием — **катализом**. Специфика действия катализатора, по мнению одного из крупнейших исследователей катализа академика Г. К. Борескова, состоит в том, что он входит в состав особого *активированного комплекса*. При выходе из него катализатор восстанавливает свое первоначальное активное состояние и снова готов к работе. Энергия активации для образования активированного комплекса вещества с катализатором гораздо меньше, чем в отсутствие катализатора.

Примеры решения задач

№ 13.1 [В] (учебник, № 13.6). Уравнение гетерогенной реакции второго порядка при 300 К имеет вид



Энергия активации процесса $E_A = 60$ кДж/моль. Концентрацию реагента В увеличили в четыре раза. На сколько градусов нужно уменьшить температуру, чтобы скорость реакции не изменилась?

Решение. Кинетическое уравнение для приведенной реакции второго порядка записывается в виде

$$r = kC_B^2,$$

где r — скорость реакции, моль/(л · с); k — константа скорости, л/(моль · с); C_B — молярная концентрация реагента В, моль/л. При постоянной температуре $k = \text{const}$. Концентрацию реагента В увеличили в четыре раза, т.е. $C_B = 4C_{B0}$, тогда скорость составит

$$r_1 = k(4C_{B0})^2 = 16kC_{B0}^2,$$

Определим, во сколько раз увеличилась скорость реакции:

$$r_1/r = 16kC_{B0}^2/(kC_B^2) = 16.$$

По условию задачи скорость реакции не должна измениться, т.е. увеличение скорости r в 16 раз (за счет увеличения концентрации реагента В) должно быть компенсировано уменьшением константы скорости тоже в 16 раз за счет уменьшения температуры.

Из уравнения Аррениуса следует

$$\ln(k/k_1) = E_A(T - T_1)/(RTT_1) = E_A/(RT) \cdot (T/T_1 - 1).$$

Из этого выражения находим T_1 :

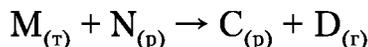
$$T_1 = T[1 + (RT/E_A) \cdot \ln(k/k_1)]^{-1} = 300[1 + (8,31 \cdot 300/60\,000) \cdot \ln 16]^{-1} = 269 \text{ К.}$$

Температура должна уменьшиться на ΔT градусов:

$$\Delta T = T - T_1 = 300 \text{ К} - 269 \text{ К} = 31 \text{ К.}$$

Ответ: Температуру нужно уменьшить на 31 градус.

№ 13.2 [В] (учебник, № 13.7). Гетерогенная реакция при температуре 293 К протекает по уравнению



с энергией активации, равной 90 кДж/моль. Скорость выделения газа (мл/мин) прямо пропорциональна площади поверхности реагента М. Как изменится скорость газовыделения, если каждый кубик вещества М раздробить на 1000 одинаковых кубиков и одновременно увеличить температуру на $\Delta T = T_2 - T_1 = 50 \text{ К}$? Концентрация реагента N постоянна.

Решение. При постоянной концентрации реагента N скорость газовыделения v увеличится за счет изменения двух факторов: увеличения константы скорости k при возрастании температуры и увеличения площади поверхности S реагента N за счет его измельчения:

$$v_2/v_1 = r_2 S_2 / (r_1 S_1) = k_2 S_2 / (k_1 S_1).$$

Из уравнения Аррениуса следует, что

$$k_2/k_1 = \exp[E_A(T_2 - T_1)/(RT_1 T_2)].$$

При дроблении кубика на 1000 одинаковых кубиков длина стороны новых кубиков будет меньше в 10 раз. Тогда

$$a_2 = 0,1a_1; \quad S_1 = 6a_1^2; \quad S_2 = 1000 \cdot 6 \cdot (0,1a_1)^2 = 60a_1^2,$$

следовательно $S_2/S_1 = 10$.

При указанных условиях скорость реакции возрастет в следующее число раз:

$$\begin{aligned} v_2/v_1 &= S_2/S_1 \cdot \exp[E_A(T_2 - T_1)/(RT_1 T_2)] = \\ &= 10 \cdot \exp[(90\,000 \cdot 50)/(8,31 \cdot 293 \cdot 343)] = 2188. \end{aligned}$$

Ответ. Скорость реакции возрастет в 2188 раз.

№ 13.3 [В] (учебник, № 13.9). При температуре 27°C некоторая реакция протекает с энергией активации, равной 100 кДж/моль. Катализатор уменьшает энергию активации этой реакции вдвое. Во сколько раз увеличатся скорости некаталитической и каталитической реакций при повышении температуры на 30°C?

Решение. Согласно уравнению Аррениуса для некаталитической реакции скорость при повышении температуры на 30°C возрастет следующим образом:

$$\begin{aligned} r_2/r_1 &= k_2/k_1 = \exp[E_A(T_2 - T_1)/(RT_1 T_2)] = \\ &= \exp[100\,000 \cdot 30/(8,31 \cdot 300 \cdot 330)] = 38,3. \end{aligned}$$

Катализатор уменьшает энергию активации реакции вдвое ($E_{A \text{ кат}} = 50 \text{ кДж/моль}$), поэтому температурная зависимость скорости каталити-

ческой реакции будет менее интенсивной, чем некаталитической, т.е. $r_{\text{кат}}$ увеличится в меньшее число раз:

$$\begin{aligned} r_{2\text{кат}}/r_{1\text{кат}} &= k_{2\text{кат}}/k_{1\text{кат}} = \exp[E_{\text{А кат}}(T_2 - T_1)/(RT_1T_2)] = \\ &= \exp[50\,000 \cdot 30/(8,31 \cdot 300 \cdot 330)] = 6,2. \end{aligned}$$

Ответ. Скорости реакций увеличатся: некаталитической — в 38,3 раза, каталитической — в 6,2 раза.

№ 13.4 [В] (учебник, № 13.10). Энергия активации реакции разложения пероксида водорода



без катализатора равна $E_{\text{А}} = 75,4$ кДж/моль, а с катализатором — анионом иода $\text{I}_{(\text{р})}^-$ — составляет величину $E_{\text{А}} = 56,5$ кДж/моль. Рассчитайте, при какой температуре скорость некаталитического разложения H_2O_2 окажется равной скорости каталитического разложения при температуре 0°C . Предэкспоненциальный множитель — постоянная величина, реакция имеет первый порядок по пероксиду водорода.

Решение. Скорость реакции разложения пероксида водорода без катализатора рассчитывается по выражению

$$r = kC(\text{H}_2\text{O}_2) = k_0 \cdot \exp[-E_{\text{А}}/(RT)] \cdot C(\text{H}_2\text{O}_2),$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Выражение для расчета скорости разложения H_2O_2 с катализатором имеет вид

$$r_{\text{кат}} = k_{\text{кат}} C(\text{H}_2\text{O}_2) = k_{0\text{кат}} \cdot \exp[-E_{\text{А кат}}/(RT_{\text{кат}})] \cdot C(\text{H}_2\text{O}_2).$$

По условию задачи скорости каталитической и некаталитической реакций равны, следовательно, выполняется равенство $k_0 = k_{0\text{кат}}$. Концентрация пероксида водорода постоянна, поэтому будут одинаковыми и показатели степени у основания натурального логарифма, т.е.

$$E_{\text{А}}/(RT) = E_{\text{А кат}}/(RT_{\text{кат}}),$$

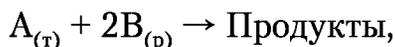
откуда найдем T :

$$T = (E_{\text{А}}/E_{\text{А кат}}) \cdot T_{\text{кат}} = (75,4/56,5) \cdot 273 = 364,3 \text{ К.}$$

Ответ. При температуре $91,3^\circ\text{C}$.

Задачи для самостоятельного решения

№ 13.5 [А]. Гетерогенная реакция, протекающая при 298 К и подчиняющаяся кинетическому уравнению второго порядка



имеет энергию активации процесса $E_{\text{А}} = 100$ кДж/моль. Концентрацию реагента В увеличили в два раза. Во сколько раз возросла скорость реакции?

№ 13.6 [В]. Для следующих химических процессов, протекающих по кинетическому порядку реакции n , при температуре T , К, начальных концентрациях реагентов C_0 , времени полупревращения $\tau_{1/2}$, определите время, за которое прореагирует доля исходных веществ α .

Вариант	Процесс	n	C_0 , МОЛЬ/Л	T , К	$\tau_{1/2}$	α , %
1	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0,5O_2$	1	0,5	298	10,5 МИН	99
2	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	2	0,2	1129	17,5 Ч	70
3	$2HI \rightarrow I_2 + H_2$	2	0,3	680	175,4 МИН	60
4	$SO_2Cl_2 \rightarrow Cl_2 + SO_2$	1	0,5	598	577,5 МИН	40
5	$C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_4$	1	0,4	873	7,75 МИН	90
6	$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$	1	0,5	413	21 МИН	80
7	$4HBr + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$	2	0,5	700	2 С	99

№ 13.7 [В]. Определите, во сколько раз возрастает скорость процесса в присутствии катализатора при 298 К, если энергия активации в отсутствие катализатора E_A , а в присутствии катализатора понижается до $E_{A \text{ кат}}$.

Вариант	1	2	3	4	5
E_A , КДЖ/МОЛЬ	100	120	206	260	49
$E_{A \text{ кат}}$, КДЖ/МОЛЬ	56	60	102	150	32

№ 13.8 [В]. При температуре 25°C некоторая реакция протекает с энергией активации, равной 100 кДж/моль. Катализатор уменьшает энергию активации этой реакции вдвое. Во сколько раз увеличатся скорости некаталитической и каталитической реакций при повышении температуры до 75°C?

№ 13.9 [С]. В таблице приведены реакции, подчиняющиеся при 298 К кинетическому уравнению второго порядка. По приведенным экспериментальным данным (C_0 — исходная концентрация вещества, E_A — энергия активации реакции) рассчитайте константы скорости реакции k_T при температуре T , К и определите скорость реакции r в некоторый момент времени, когда прореагировала доля исходного вещества, равная α .

Вариант	Реакция	C_0 , МОЛЬ/Л	E_A , КДЖ/МОЛЬ	k_0	T , К	α , %
1	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	2,0	54,5	$10 \cdot 10^{16}$	400	60
2	$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	1,0	5,44	$3 \cdot 10^{10}$	350	90
3	$2O_3 \rightarrow 3O_2$	1,0	118	$6,3 \cdot 10^{18}$	500	70
4	$C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_4$	2,5	247	$4 \cdot 10^4$	600	99
5	$C_2H_5Br \rightarrow HBr + C_2H_4$	1,5	218	$7 \cdot 10^{12}$	450	40

Примечание. k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

№ 13.10 [D]. Процесс идет параллельно в гомогенной фазе с энергией активации $E_A(1)$, кДж/моль, и в гетерогенной с $E_A(2)$, кДж/моль. Определите, во сколько раз возрастет константа скорости реакции $k(2)$ при нагревании от температуры T_1 до T_2 , если известно соотношение энергий активации $E_A(1)/E_A(2)$, а константа скорости реакции $k(1)$ увеличивается при нагревании до температуры T_2 в n раз:

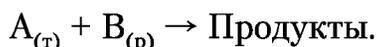
Вариант	$E_A(1)/E_A(2)$,	T_1 , К	T_2 , К	n
1	2,5	298	400	10
2	3,0	300	400.	6,5
3	4,5	680	1050	6,0
4	0,5	590	775	4,0
5	6,5	870	973	9,0
6	5,0	410	620	8,0
7	0,1	700	750	0,9

№ 13.11 [А]. Энергия активации реакции



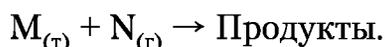
при температуре 800 К равна 190 кДж/моль. В присутствии платины энергия активации снижается до 60 кДж/моль. Во сколько раз константа скорости гетерогенного каталитического разложения больше константы скорости гомогенного разложения? Предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций одинаковы.

№ 13.12 [В]. Гетерогенная реакция протекает по уравнению



Рассчитайте, во сколько раз увеличится ее скорость при одновременном увеличении концентрации реагента В в два раза и температуры от 298 К до 338 К, если порядок реакции равен 1,5. Энергия активации реакции составляет 50 кДж/моль.

№ 13.13 [В]. Гетерогенная реакция с порядком, равным 0,5, при температуре 700 К протекает по уравнению



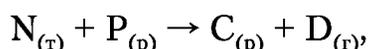
Определите, как изменится скорость реакции при одновременном уменьшении парциального давления реагента N в пять раз и увеличении температуры на 40 градусов, если энергия активации равна 115 кДж/моль.

№ 13.14 [В]. Скорость выделения газа (мл/мин) в гетерогенной реакции первого порядка, протекающей при температуре 300 К по уравнению



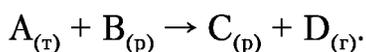
прямо пропорциональна площади поверхности реагента N. Как изменится скорость газовой выделения при одновременном увеличении площади поверхности вещества N в 50 раз, концентрации реагента P в три раза и температуры на 25 градусов, если энергия активации реакции равна 75 кДж/моль?

№ 13.15 [В]. Скорость выделения газа (мл/мин) в гетерогенной реакции первого порядка, протекающей при температуре 37°C по уравнению



прямо пропорциональна площади поверхности реагента N. Как изменится скорость газовой выделения при одновременном увеличении площади поверхности вещества N в 100 раз, концентрации реагента P в пять раз и температуры на 20 градусов, если энергия активации реакции равна 150 кДж/моль?

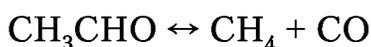
№ 13.16 [С]. Гетерогенная реакция протекает по уравнению



При увеличении концентрации реагента В в два раза скорость реакции увеличивается в 2,5 раза. Кроме того, скорость выделения газа (мл/мин) линейно зависит от площади поверхности реагента А. Как изменится скорость газовой выделенной при одновременном увеличении площади поверхности вещества А в 100 раз и концентрации реагента В в 10 раз? Реакция проходит при постоянной температуре.

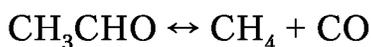
№ 13.17 [В]. Один катализатор снижает энергию активации при температуре 300 К на 20 кДж/моль, а другой — на 40 кДж/моль. Какой катализатор эффективнее? Во сколько раз возрастает скорость реакции при использовании каждого катализатора? Энергия активации некаталитической реакции равна 200 кДж/моль.

№ 13.18 [В]. Разложение ацетальдегида в газовой фазе



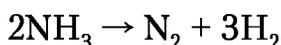
ускоряется в 10^4 раз под действием паров иода. При 800 К энергия активации без катализатора равна 190 кДж/моль. Вычислите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

№ 13.19 [В]. Реакция разложения ацетальдегида CH_3CHO в газовой фазе с образованием метана и оксида углерода(II)



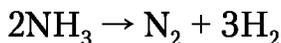
имеет энергию активации, равную 190 кДж/моль. В присутствии паров иода энергия активации снижается до 136 кДж/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций при температуре 800 К.

№ 13.20 [С]. При температуре 900 К реакция разложения аммиака



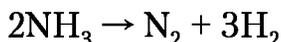
протекает с энергией активации 340 кДж/моль. На поверхности металлического вольфрама эта же реакция проходит с энергией активации, равной 160 кДж/моль. Рассчитайте, какое повышение температуры равносильно действию катализатора.

№ 13.21 [В]. При температуре 900 К реакция разложения аммиака



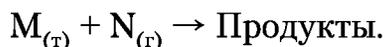
протекает с энергией активации 340 кДж/моль. На поверхности металлического вольфрама эта же реакция проходит с энергией активации 160 кДж/моль. Рассчитайте температурные коэффициенты скорости некаталитической (гомогенной) и каталитической (гетерогенной) реакций.

№ 13.22 [В]. При температуре 900 К реакция разложения аммиака



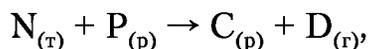
протекает с энергией активации 340 кДж/моль. На поверхности металлического вольфрама эта же реакция проходит с энергией активации 160 кДж/моль. Рассчитайте, во сколько раз повысится скорость некаталитической (гомогенной) и каталитической (гетерогенной) реакций при повышении температуры на 20 градусов.

№ 13.23 [B]. Гетерогенная реакция с порядком, равным 0,8, при температуре 500 К протекает по уравнению



Определите, как изменится скорость реакции при одновременном уменьшении парциального давления реагента N в два раза и увеличении температуры на 20 градусов, если энергия активации равна 220 кДж/моль.

№ 13.24 [D]. Скорость выделения газа (мл/мин) в гетерогенной реакции с порядком 1,3, протекающей при температуре 600 К по уравнению



прямо пропорциональна площади поверхности реагента N. Каким увеличением температуры можно компенсировать уменьшение скорости газовой выделение вследствие одновременного снижения поверхности вещества N в 20 раз и концентрации реагента P в два раза, если энергия активации реакции равна 130 кДж/моль?

Раздел III

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
В РАСТВОРАХ**



Глава 14

РАСТВОРЫ

После усвоения материала главы 14 студент должен:

знать

- способы выражения количественного состава раствора;
- особенности и основные характеристики растворов электролитов;
- основы гидролитических превращений солей и других электролитов;
- шкалу водородного показателя;

уметь

- применять закономерности процесса растворения для решения задач;
- отличать электролиты от неэлектролитов по характерным свойствам;
- пользоваться законом Рауля для определения концентрации раствора и молекулярной массы растворенного вещества;
- определять осмотическое давление;
- определять степень и коэффициент диссоциации электролитов;
- определять кислотность среды;
- рассчитывать концентрацию ионов в воде;

владеть

- понятиями о качественном и количественном составах растворов;
 - способами выражения концентраций растворов;
 - представлениями о теории электролитической диссоциации;
 - методами написания полных и сокращенных ионных уравнений;
 - методами расчета кислотности растворов.
-

Основные понятия

Растворы — *гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, объединенных общей поверхностью раздела.* Они могут быть жидкими (минеральная вода, сок), твердыми (сплавы, драгоценные камни), газообразными (пары воды в воздухе). Среди компонентов раствора различают *растворитель* и *растворенное вещество*. Обычно растворителем считается компонент, количество которого больше и его состояние совпадает с состоянием самого раствора.

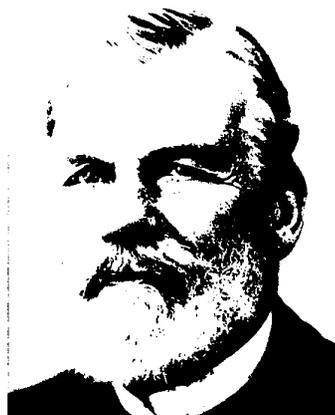
Раствор представляет собой результат взаимодействия (иногда довольно сложного) растворенного вещества с растворителем. Даже если такое взаимодействие незначительно или отсутствует, все равно появление вещества в растворителе меняет его прежние свойства и способствует формированию новых характеристик. Например, при добавлении вещества в раствор по закону Генри

$$P_{\text{общ}} = \sum_i P_i$$



Уильям Генри (1774–1836)

Источник: http://100v.com.ua/sites/100v.com.ua/files/genri_uilyam.jpg



Франсуа Мари Рауль (1830–1901)

Источник: www.ehu.es/biomoleculas/agua/jpg/Raoult.jpg

при сохранении общего давления $P_{\text{общ}}$ меняется парциальное давление P_i компонентов.

Согласно закону Рауля относительное понижение давление пара растворителя над раствором равно мольной доле X_B вещества В, введенного в раствор:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B.$$

Это позволяет определить мольную долю X_B растворенного вещества В в жидкой фазе. Она будет равна относительному понижению давления пара растворителя над раствором P_A по сравнению с его давлением P_A^0 над чистым растворителем.

Следствиями закона Рауля являются повышение температуры кипения растворителя из раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) и понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора ($\Delta T_{\text{крист}}$).

Количественно это выражается следующими формулами:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m; \quad \Delta T_{\text{крист}} = KC_m,$$

где E — эбулиоскопическая постоянная растворителя; K — криоскопическая постоянная растворителя; C_m — моляльная концентрация раствора, равная количеству молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. В качестве расчетной формулы для C_m можно использовать следующее выражение:

$$C_m = m_{\text{в-ва}} \cdot 10^3 / (M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}),$$

где $m_{\text{в-ва}}$ — масса растворенного вещества, г; $M_{\text{в-ва}}$ — молярная масса растворенного вещества; $m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя, г.

В случае если растворенное вещество является электролитом, следствия из закона Рауля принимают вид

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m; \quad \Delta T_{\text{крист}} = iKC_m,$$

где i — изотонический коэффициент, равный среднему количеству ионов, образующихся при диссоциации одной формульной единицы растворенного вещества.

Растворы слабых электролитов подчиняются закону разбавления Оствальда, гласящему, что степень диссоциации α и константа диссоциации K_d

слабого электролита с молярной концентрацией C количественно связаны между собой соотношением

$$K_d = \alpha^2 C / (1 - \alpha).$$

К слабым электролитам относится вода, уравнение электролитической диссоциации которой имеет вид



В силу чрезвычайной малости степени диссоциации воды анализ выражения для константы электролитической диссоциации воды приводит при 25°C к следующему значению произведения равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- (K_w):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Учитывая, что в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде равны, можно записать

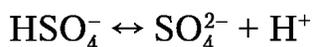
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль}/\text{л}.$$

Величину $-\lg [\text{H}^+]$ принято обозначать как рН и называть **водородным показателем**. Таким образом, для чистой воды $\text{pH} = 7$. В случаях наличия в воде избытка ионов H^+ или OH^- (кислая или щелочная среда соответственно) значение K_w остается неизменным, значения рН в кислой среде будут уменьшаться ($\text{pH} < 7$), а в щелочной — увеличиваться ($\text{pH} > 7$).

Диссоциация электролитов, распадающихся в растворе на три иона и более, протекает **ступенчато**, т.е. в каждом элементарном акте диссоциации образуется не более двух ионов. Так, например, двухосновная серная кислота H_2SO_4 сначала по первой ступени диссоциирует с образованием гидросульфат-иона:



Далее по второй ступени диссоциирует образовавшийся на первой ступени гидросульфат-ион с образованием сульфат-иона:



Суммарная диссоциация выражается уравнением суммы обеих ступеней:



Примеры решения задач

№ 14.1 [В] (учебник, № 14.1). Объясните, почему при растворении твердого гидроксида кальция теплота выделяется, а при растворении нитрата аммония — поглощается.

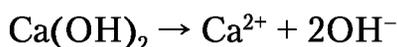
Решение. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ относится к сильным основаниям и по существу представляет собой щелочь, сопоставимую с гидроксидом



Вильгельм Фридрих Оствальд
(1853—1932)

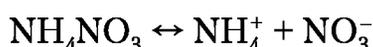
Источник: [www.znaniyamira.ru/
img/87/22.jpg](http://www.znaniyamira.ru/img/87/22.jpg)

натрия. Катионы кальция склонны к образованию кристаллогидратов, поэтому природные соединения кальция используются в производстве вяжущих материалов. Например, широко известно применение гипса $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При замешивании порошка гипса с водой происходит настолько сильное присоединение воды, что затвердевает вся масса гипса. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диссоциирует практически нацело:

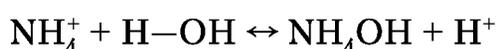


Теплота, выделяющаяся при гидратации ионов кальция $E_{\text{гидр}}(\text{Ca}^{2+}) = 1569$ кДж/моль, настолько велика, что делает процесс растворения экзотермическим.

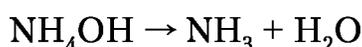
При растворении нитрата аммония NH_4NO_3 происходит не только процесс электролитической диссоциации



но и дальнейшее взаимодействие образовавшихся ионов катиона аммония NH_4^+ с молекулами воды:



Образовавшийся гидроксид аммония неустойчив и распадается на аммиак (запах которого весьма ощутим) и воду:



Все эти процессы эндотермичны и требуют большого количества энергии. В итоге всех этих превращений энергии поглощается так много, что раствор нитрата аммония NH_4NO_3 сильно охлаждается. Итог демонстрационного опыта процесса растворения нитрата аммония таков, что стеклянный стаканчик с раствором NH_4NO_3 примерзает к деревянной подложке.

№ 14.2 [В] (учебник, № 14.9). Рассчитайте молярную массу анилина, если при температуре 30°C давление пара раствора, содержащего 1,54 г анилина в 185 г эфира, равно 85 790 Па, а давление пара растворителя при той же температуре равно 86 370 Па.

Решение. Введем обозначения: А — растворитель, диэтиловый эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ с молярной массой $M_A = 74$ г/моль; В — растворенное вещество, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, или $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Значение его молярной массы M_B [г/моль] нам нужно получить путем расчета с использованием данных задачи.

Согласно закону Рауля мольная доля X_B растворенного вещества В в жидкой фазе равна относительному понижению $(P_A^0 - P_A)/P_A$ давления пара растворителя над раствором по сравнению с его давлением P_A^0 над чистым растворителем:

$$X_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = (86\,370 - 85\,790)/86\,370 = 0,006715.$$

По определению мольная доля растворенного вещества равна отношению числа молей этого вещества в растворе к общему числу молей растворенного вещества и растворителя:

$$X_B = n_B/(n_A + n_B).$$

Здесь количество вещества n равно частному от деления массы вещества на его молярную массу. Получим

$$X_B = 1,54/M_B / (185/74 + 1,54/M_B).$$

После подстановки $X_B = 0,006715$ рассчитаем величину M_B : $M_B = 89$ г/моль. По сравнению с действительной молярной массой анилина ($M_B = 91$ г/моль) расчетное значение оказалось занижено на две единицы, что связано с погрешностью экспериментальных данных.

№ 14.3 [В] (учебник, № 14.10). Давление водяного пара при температуре 25°C составляет 3167 Па. Вычислите для той же температуры давление пара раствора, в 234 г которого содержится 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Решение. Количество вещества глюкозы (растворенного вещества) в растворе равно

$$n_B = m_B/M_B = 9/180 = 0,05 \text{ моля.}$$

Количество вещества воды в растворе равно

$$n_A = m_A/M_A = (234 - 9)/18 = 12,5 \text{ моля.}$$

Мольная доля глюкозы в растворе составляет

$$X_B = n_B/(n_A + n_B) = 0,05/(0,05 + 12,5) = 0,00398.$$

По закону Рауля в идеальном растворе выполняется соотношение

$$X_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = 0,00398.$$

Подставив в это уравнение $P_A^0 = 3167$ Па, найдем $P_A = 3154$ Па.

№ 14.4 [В] (учебник, № 14.11). На сколько градусов повысится температура кипения раствора, если в 100 г воды находится 5 г глюкозы? Эбулиоскопическая постоянная воды $E = 0,52$ градуса/моляльность.

Решение. Согласно одному из следствий закона Рауля повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя А равно произведению эбулиоскопической константы растворителя E на моляльную концентрацию C_m вещества В:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m = Em_B \cdot 1000/(M_B m_A) = 0,52 \cdot 5 \cdot 1000/(180 \cdot 100) = 0,14 \text{ градуса.}$$

Раствор глюкозы в воде является раствором неэлектролита. В расчетной формуле не используется изотонический коэффициент, а если рассматривать его значение, то оно равно единице, т.е. $i = 1$.

№ 14.5 [В] (учебник, № 14.12). Раствор, содержащий 25 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 910 г бензола, замерзает при температуре $3,8^\circ\text{C}$. Вычислите криоскопическую постоянную бензола, если известно, что чистый бензол кристаллизуется при $5,5^\circ\text{C}$.

Решение. Согласно одному из следствий закона Рауля понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя равно произведению криоскопической константы K растворителя А на моляльную концентрацию C_m растворенного вещества В:

$$\Delta T_{\text{крист}} = KC_m = Km_B \cdot 1000/(M_B m_A).$$

Отсюда найдем криоскопическую постоянную бензола:

$$K = \Delta T_{\text{крист}} \cdot M_B \cdot m_A / (m_B \cdot 1000) = \\ = (5,5 - 3,8) \cdot 94 \cdot 910 / (25 \cdot 1000) = 5,82 \text{ градуса.}$$

В расчетной формуле не используется изотонический коэффициент, так как раствор фенола в бензоле является раствором неэлектролита. Поэтому его значение $i = 1$.

№ 14.6 [А] (учебник, № 14.13). Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего при температуре 0°C в 0,5 л воды 2,3 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Решение. Осмотическое давление идеального раствора относится к коллигативным свойствам и рассчитывается по той же формуле, что и давление идеального газа, который при указанной температуре занимает объем, равный объему раствора:

$$\pi = CRT = m_B RT / (M_B V) = \\ = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 273 / (92 \cdot 0,0005) = 113\,431,5 \text{ Па} = 113,4 \text{ кПа.}$$

В расчетной формуле не используется изотонический коэффициент, так как раствор глицерина в воде является раствором неэлектролита; его значение $i = 1$.

№ 14.7 [В] (учебник, № 14.14). Рассчитайте, будут ли изотоническими водные растворы, содержащие при одинаковой температуре 0,20 моль/л сахарозы и 36 г/л глюкозы.

Решение. Изотоническими называются растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление π , которое рассчитывается по формуле

$$\pi = C_m RT,$$

где C_m — молярная концентрация растворенного вещества.

По условию задачи температура постоянна, R — универсальная газовая постоянная — тоже константа. Следовательно, растворы будут изотоническими при условии равенства молярных концентраций C_m растворенных веществ. Молярная концентрация сахарозы дана в условии: $C_{\text{сахарозы}} = 0,20$ моль/л. Молярную концентрацию глюкозы нужно найти:

$$C_{\text{глюкозы}} = C_{\text{масс глюкозы}} / M_{\text{глюкозы}} = 36 / 180 = 0,20 \text{ моль/л.}$$

Таким образом получаем, что $C_{\text{глюкозы}} = C_{\text{сахарозы}}$.

Ответ. Данные растворы глюкозы и сахарозы являются изотоническими.

№ 14.8 [С] (учебник, № 15). Какой объем воды надо прибавить к 300 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась? Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. В соответствии с законом разбавления Оствальда

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha).$$

Для одноосновного слабого электролита $\alpha \ll 1$. В таком случае константа диссоциации $K \approx \alpha^2 C = \text{const}$ при $T = \text{const}$.

В таком случае можно приравнять

$$\alpha_1^2 C_1 = \alpha_2^2 C_2.$$

Из этого соотношения следует, что

$$C_2 = \alpha_1^2 C_1 / \alpha_2^2 = \alpha_1^2 C_1 (2\alpha_1)^2 = C_1 / 4.$$

Следовательно, для увеличения степени диссоциации уксусной кислоты в растворе в два раза необходимо уменьшить ее концентрацию в четыре раза. Так как количество вещества кислоты при этом не изменяется, нужно увеличить объем раствора в четыре раза. Он будет равен после разбавления

$$V_2 = 4V_1 = 4 \cdot 300 = 1200 \text{ мл.}$$

Объем добавленной воды составит $V_{\text{воды}} = V_2 - V_1 = 1200 - 300 = 900$ мл.

№ 14.9 [С] (учебник, № 14.16). Вычислите концентрацию ионов водорода и водородный показатель для 0,02 М раствора сернистой кислоты, учитывая только первую ступень диссоциации, для которой константа диссоциации $K = 1,7 \cdot 10^{-2}$. Можно ли в данном случае пользоваться упрощенной формулой закона разбавления Оствальда, справедливой при $\alpha = 1$?

Решение. Рассчитаем степень диссоциации сернистой кислоты, используя упрощенную формулу закона разбавления Оствальда для слабого электролита:

$$K \approx \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = (K/C)^{0,5} = (0,017/0,02)^{0,5} = 0,92.$$

Таким значением α в знаменателе формулы закона разбавления пренебречь нельзя, поэтому для нахождения точного значения степени диссоциации необходимо решить квадратное уравнение

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

относительно α :

$$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0.$$

Его положительный корень $\alpha = 0,59$ удовлетворяет физическому смыслу задачи. Молярная концентрация ионов водорода

$$C(\text{H}^+) = \alpha C = 0,59 \cdot 0,02 = 0,0118 \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель раствора сернистой кислоты составит $\text{pH} = -\lg(0,0118) = 1,93$.

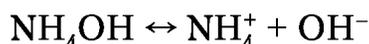
Ответ. $\text{pH} = 1,93$.

№ 14.10 [С] (учебник, № 14.17). Рассчитайте водородный показатель для 0,01 М водного раствора аммиака при температуре 298 К, если для NH_4OH константа диссоциации $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Сначала рассчитаем степень диссоциации водного раствора аммиака, считая водный раствор гидроксида аммония слабым электролитом. Используем упрощенную формулу закона разбавления Оствальда $K \approx \alpha^2 C$ и находим степень диссоциации NH_4OH :

$$\alpha = (K/C)^{0,5} = (1,77 \cdot 10^{-5}/0,01)^{0,5} = 0,0421, \text{ или } 4,21\%.$$

Таким значением α в знаменателе формулы закона разбавления Оствальда можно пренебречь. Диссоциация в водном растворе аммиака протекает по типу основания:



Молярная концентрация гидроксид-анионов будет равна

$$C(\text{OH}^-) = \alpha C = 0,0421 \cdot 0,01 = 4,21 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Теперь рассчитаем гидроксидный показатель водного раствора аммиака:

$$pOH = -\lg(4,21 \cdot 10^{-4}) = 3,38.$$

В любом водном растворе при комнатной температуре $pH + pOH = 14$. Следовательно, водородный показатель pH будем иметь значение, равное

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,38 = 10,62.$$

Ответ. $pH = 10,62$.

№ 14.11 [А] (учебник, № 14.18). При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 равна $\alpha = 20\%$, если константа диссоциации этой кислоты $K = 5 \cdot 10^{-4}$?

Решение. Из закона разбавления Оствальда $K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ выведем выражение для концентрации:

$$C = K(1 - \alpha) / \alpha^2.$$

Подставим в полученное соотношение данные, приведенные в условии задачи:

$$C = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,2) / 0,22 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C = 0,01$ моль/л.

Задачи для самостоятельного решения

№ 14.12 [А]. Какие из приведенных систем являются истинными растворами: воздух, углеродистая сталь, молоко, морская вода, кровь, этилированный бензин, шампанское, масляная краска, титановые белила, нефть?

№ 14.13 [А]. В 100 г диэтилового эфира содержится 10 г нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. при температуре 293 К, а давление пара чистого эфира при указанной температуре равно 442 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

№ 14.14 [В]. Температура кипения чистого дисульфида углерода (CS_2) равна 319,2 К. Раствор, содержащий 0,217 г серы в 19,18 г CS_2 , кипит при температуре 319,304 К. Эбулиоскопическая константа дисульфида углерода составляет 2,37 К·кг CS_2 ·моль⁻¹. Определите число атомов, содержащееся в молекуле серы, растворенной в CS_2 .

№ 14.15 [С]. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на 0,350 К ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация молекул трихлоруксусной кислоты и в какой степени. Криоскопическая константа бензола $K = 5,16$ (град·кг C_6H_6 ·моль⁻¹).

№ 14.16 [В]. Сколько килограммов твердого хлорида кальция $CaCl_2$ надо поместить в цистерну пожарной машины объемом 8 м³, чтобы водный раствор (принять $K_{\text{замерз}} = 2$) не замерзал при температуре окружающей среды $-5^\circ C$?

№ 14.17 [В]. Степень диссоциации муравьиной кислоты $HCOOH$ в 0,2 н растворе равна 3,2%. Определите константу диссоциации муравьиной кислоты.

№ 14.18 [В]. Константа диссоциации одноосновной масляной кислоты C_3H_7COOH равна $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Какова должна быть степень ее диссоциации в 0,005 М растворе?

№ 14.19 [В]. Определите степень диссоциации хлорноватистой кислоты HClO в 0,2 н растворе, если ее константа диссоциации равна $4 \cdot 10^{-8}$.

№ 14.20 [С]. В воде растворили 1364 л аммиака при 17°C и $1,04 \cdot 10^5$ Па, получили 3,24 л 35%-ного раствора ($\rho = 0,882$ г/см³). Вычислите рН этого раствора, если константа диссоциации аммиака $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

№ 14.21 [С]. Растворили 510 л аммиака (при 12°C и $1,03 \cdot 10^5$ Па) в 1596 г воды, получили раствор, содержащий 16,3% NH_3 . Вычислите рН этого раствора, если константа диссоциации аммиака $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

№ 14.22 [С]. Насыщенный раствор бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в воде имеет рН = 3,0 при 20°C . Растворимость бензойной кислоты при этой температуре составляет 0,3 г в 100 мл воды. Вычислите константу диссоциации бензойной кислоты.

№ 14.23 [С]. К 1 л 0,6%-ного раствора уксусной кислоты ($\rho = 1$ г/мл) добавили 0,8 л воды. Рассчитайте рН раствора CH_3COOH до и после добавления воды, если константа диссоциации уксусной кислоты $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

№ 14.24 [С]. Сколько граммов 100%-ной уксусной кислоты следует добавить к 1 л раствора уксусной кислоты с рН = 4, чтобы получить раствор с рН = 3, если константа диссоциации уксусной кислоты $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$?

№ 14.25 [С]. Сколько граммов 100%-ной уксусной кислоты CH_3COOH следует растворить в 2,5 л воды, чтобы получить раствор с рН = 4, если константа диссоциации уксусной кислоты $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$?

№ 14.26 [В]. Определите водородный показатель 0,1 М водного раствора циановодорода (синильной кислоты) HCN при температуре 298 К, если ее константа диссоциации при этой температуре $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

№ 14.27 [В]. Определите водородный показатель 0,1 М водного раствора аммиака при температуре 298 К, если его константа диссоциации $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

№ 14.28 [А]. Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе равна 0,173%. Рассчитайте константу диссоциации угольной кислоты по этой ступени.

№ 14.29 [В]. Каковы молярная концентрация ионов водорода и водородный показатель в водном растворе муравьиной кислоты ($K_a = 2 \cdot 10^{-4}$), если степень диссоциации кислоты в этом растворе равна 5%?

№ 14.30 [D]. Смешали два водных раствора пропионовой кислоты: 100 мл 80% (по массе) и 200 мл 70% (по массе). Плотность 100%-ной пропионовой кислоты $\rho = 0,993$ г/мл, зависимость плотности от концентрации считать линейной. Каково значение рН полученной смеси, если $K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 4,88$? Оцените погрешность ответа, полученного в приближении, не учитывающем различие плотностей пропионовой кислоты и воды. Какое количество пищевой добавки Е280 для выпечки хлеба (в виде натриевой соли) может быть получено из образовавшейся смеси водных растворов?

Глава 15

РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

После усвоения материала главы 15 студент должен:

знать

- как учитывать особенности ионного равновесия и условия осаждения и растворения осадков;

- особенности диссоциации и основные типы гидролиза солей;

уметь

- различать особенности диссоциации и характеризовать этот процесс;
- использовать произведение растворимости для расчета условий выпадения и растворения осадка;

- записывать уравнения гидролиза по стадиям и в краткой ионной форме;

владеть

- основами теории сильных электролитов;

- методами расчета условий выпадения и растворения осадка.

Основные понятия

Сильные электролиты — это электролиты, полностью распадающиеся в растворе на ионы. Истинная степень диссоциации сильных электролитов равна единице. Но при высоких концентрациях растворенных веществ в растворах сильных электролитов происходят процессы, приводящие к заметным отклонениям от результатов, рассчитанных по законам идеальных растворов. Основная причина таких отклонений состоит в том, что каждый ион, возникающий в растворе сильного электролита, притягивает к себе молекулы растворителя и ионы противоположного знака. Вокруг каждого иона идет образование ионной атмосферы.

Ионная атмосфера — повышенная концентрация ионов противоположного знака в объеме раствора, окружающего данный ион. При отсутствии внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. При воздействии внешнего поля шаровая симметрия нарушается. При этом направление средней скорости центрального иона (v_i) противоположно направлению средней скорости ионной атмосферы (v_{ia}) (рис. 15.1).

В процессе хаотического движения ионов в растворах сильных электролитов (как в присутствии, так и в отсутствии внешнего поля) возникают динамические ионные пары сближающихся частиц (частицы 1 и 2 на рис. 15.1), которые в течение короткого времени ведут себя как недиссоциированные молекулы растворенного вещества. Это приводит к тому, что кажущаяся степень диссоциации раствора оказывается меньше единицы. Чем

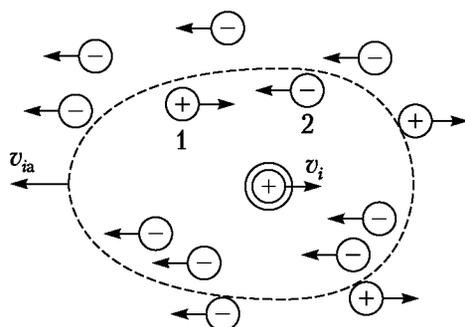


Рис. 15.1. Нарушение симметрии ионной атмосферы при наложении внешнего поля

Источник: <http://vunivere.ru/workbase/00/02/19/96/images/image163.jpg>

выше концентрация электролита, тем чаще образуются пары типа «1–2» и тем меньше кажущаяся степень диссоциации.

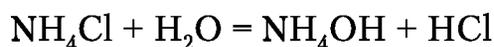
Разбавленные растворы плохорастворимых сильных электролитов, находящиеся в равновесии с осадком растворяемого вещества, характеризуются понятием **произведения растворимости** (ПР). Для вещества, имеющего формулу $K_n A_m$ (K – катион, A – анион), выражение для ПР имеет вид

$$\text{ПР} = [K]^n [A]^m.$$

В случае если в приготовляемом растворе произведение концентраций $\text{ПК} = [K]^n [A]^m$ для какого-то компонента больше или равно его ПР, этот компонент выпадает в осадок.

При приготовлении водных растворов солей, образованных различными по силам кислотами и основаниями, возникает явление гидролиза. **Гидролиз** — обменная реакция растворяемого вещества и воды, приводящая к образованию слабого электролита и изменению pH раствора.

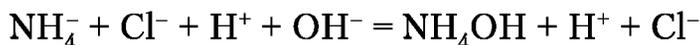
Например, при приготовлении водного раствора нашатыря (хлорида аммония) протекает следующая реакция гидролиза:



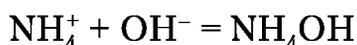
Один из продуктов реакции — гидроксид аммония — слабый электролит, и pH раствора снижается, он делается более кислым, поскольку соляная кислота сильная и ее присутствие увеличивает концентрацию катионов H^+ .

Это стехиометрическое уравнение записано в молекулярной форме.

Полное молекулярно-ионное уравнение реакции, учитывающее диссоциацию воды, имеет вид



Сокращенное ионное уравнение гидролиза (после приведения подобных членов в молекулярно-ионном уравнении) имеет вид



Данный случай гидролиза называется гидролизом по катиону, поскольку именно катион растворяемой соли вступает в обменную реакцию с водой.

В случае, когда гидролизующийся катион или анион является многозарядным, гидролиз протекает ступенчато, через несколько стадий, на каждой из которых происходит присоединение одного катиона H^+ или аниона OH^- .

При использовании в расчетах табличных значений констант электролитической диссоциации следует иметь в виду, что константы диссоциации кислот обычно обозначаются как K_a (индекс «a» от английского слова *acide* — кислый), а константы диссоциации оснований — как K_b (индекс «b» от английского слова *basic* — основной).

Явление гидролиза используется для создания так называемых буферных растворов — химических систем, значения рН в которых не изменяются при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Примеры решения задач

№ 15.1 [В] (учебник, 15.6). Кажущаяся степень диссоциации соляной кислоты в 1 н растворе — 78%, а в 0,1 н растворе — 92%. Докажите, что для соляной кислоты отношение $[H^+][Cl^-]/[HCl]$ не является константой, независимой от концентрации раствора.

Решение. Соляная кислота является одноосновной, поэтому для нее фактор эквивалентности равен $f = 1$, а молярная концентрация M (молярность) совпадает с молярной концентрацией эквивалентов N (нормальность). Уравнение диссоциации HCl



С кажущейся степенью диссоциации α равновесные концентрации при диссоциации равны

$$C(H^+) = C(Cl^-) = \alpha C; \quad C(HCl) = C(1 - \alpha),$$

где C — начальная концентрация хлороводорода.

Для 1 М раствора соляной кислоты

$$\begin{aligned} C(H^+) &= C(Cl^-) = 0,78 \cdot 1 = 0,78 \text{ моль/л;} \\ C(HCl) &= 1 \cdot (1 - 0,78) = 0,22 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Приведенное в условии задачи соотношение будет равно

$$[H^+][Cl^-]/[HCl] = 0,78 \cdot 0,78/0,22 = 2,77 \text{ моль/л.}$$

Для 0,1 М раствора соляной кислоты

$$\begin{aligned} C(H^+) &= C(Cl^-) = 0,92 \cdot 0,1 = 0,092 \text{ моль/л;} \\ C(HCl) &= 0,1 \cdot (1 - 0,92) = 0,008 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Приведенное в условии задачи соотношение будет равно

$$[H^+][Cl^-]/[HCl] = 0,092 \cdot 0,092/0,008 = 1,06 \text{ моль/л.}$$

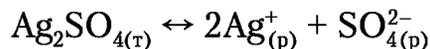
Ответ. Расчет показал, что для сильного электролита отношение $[H^+][Cl^-]/[HCl]$ зависит от концентрации раствора, т.е. не является константой диссоциации.

№ 15.2 [С] (учебник, № 15.7). Произведение растворимости сульфата серебра $PP(Ag_2SO_4) = 7 \cdot 10^{-5}$. Образуется ли осадок этой соли, если к некоторому объему 0,02 н раствора нитрата серебра добавить равный объем раствора 1 н серной кислоты?

Решение. Условие выпадения осадка труднорастворимого электролита: $PK > PP$, где PK — произведение неравновесных молярных концентраций катиона и аниона, на которые диссоциирует данный электролит; PP — про-

изведение растворимости равновесных молярных концентраций катиона и аниона в насыщенном растворе. В выражениях для ПК и ПР каждая концентрация возводится в степень, показатель которой равен стехиометрическому коэффициенту при диссоциации.

Уравнение диссоциации сульфата серебра в водном растворе



При расчете ПК необходимо учесть эффект разбавления, так как раствор нитрата серебра не содержит сульфат-аниона, а в растворе серной кислоты нет катионов серебра. Поскольку сливаются равные объемы растворов реагентов, то имеет место разбавление в два раза.

Исходные концентрации надо перевести из нормальных в молярные. Для нитрата серебра фактор эквивалентности $f = 1$, тогда

$$C(\text{Ag}^+) = C(\text{AgNO}_3) = C_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Для серной кислоты фактор эквивалентности $f = 0,5$, поэтому

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5C_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/л.}$$

С учетом разбавления

$$\begin{aligned} \text{ПК} &= C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = (0,5 \cdot 0,02)^2 \cdot (0,5 \cdot 0,5) = \\ &= 2,5 \cdot 10^{-5} < \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7 \cdot 10^{-5}, \end{aligned}$$

т.е. произведение имеющихся концентраций ПК меньше произведения растворимости ПР:

Ответ. Осадок сульфата серебра Ag_2SO_4 выпадать не будет.

№ 15.3 [В] (учебник, № 15.8). Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если прибавить к нему столько соляной кислоты, чтобы концентрация HCl в растворе стала равной 0,03 моль/л? Произведение растворимости хлорида серебра $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Рассчитаем концентрацию ионов серебра в насыщенном водном растворе хлорида серебра, используя произведение растворимости этой соли. Уравнение диссоциации хлорида серебра



Обозначим растворимость хлорида серебра в воде s моль/л, тогда в соответствии с уравнением диссоциации молярные концентрации катиона серебра и хлорид-аниона будут равны друг другу и равны s моль/л. Выразим произведение растворимости соли через ее растворимость:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2.$$

Концентрация ионов серебра s в насыщенном водном растворе AgCl равна

$$[\text{Ag}^+]_s = s = (\text{ПР})^{0,5} = (1,78 \cdot 10^{-10})^{0,5} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При добавлении соляной кислоты в насыщенный раствор хлорида серебра концентрация хлорид-анионов резко увеличится и станет равной концентрации HCl (небольшой концентрацией Cl^- за счет диссоциации AgCl можно пренебречь). Величина $\text{ПР}(\text{AgCl}) = \text{const}$ при $T = \text{const}$, поэтому

$[Ag^+]$ равна растворимости соли в растворе соляной кислоты. Эта концентрация уменьшится и станет равной

$$[Ag^+] = \text{ПР}(AgCl)/[Cl^-] = \text{ПР}(AgCl)/[HCl] = \\ = 1,78 \cdot 10^{-10}/0,03 = 5,93 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

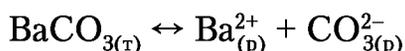
Следовательно, растворимость $AgCl$ уменьшится:

$$[Ag^+]_{\text{с}}/[Ag^+] = 1,33 \cdot 10^{-5}/(5,93 \cdot 10^{-9}) = 2243.$$

Ответ. Растворимость $AgCl$ уменьшилась в 2243 раза.

№ 15.4 [В] (учебник, № 15.10). Какой объем воды потребуется для растворения при комнатной температуре 1 г карбоната бария? Произведение растворимости соли при этой температуре равно $1,9 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Уравнение диссоциации карбоната бария имеет вид



Обозначим растворимость соли s , моль/л. Тогда для электролита типа «1–1» (однозарядные катион и анион) равновесные концентрации ионов равны растворимости ($[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$), а произведение растворимости соли равно квадрату растворимости:

$$\text{ПР}[BaCO_3] = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = s^2.$$

Отсюда выразим растворимость через ПР:

$$s = (\text{ПР})^{0,5} = (1,9 \cdot 10^{-9})^{0,5} = 4,36 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость соли s_1 в граммах на литр получим, умножив величину s на молярную массу M соединения:

$$s_1 = sM = 4,36 \cdot 10^{-5} \cdot 197 = 8,59 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Величина, обратная s_1 , и есть минимальный объем воды, необходимый для растворения 1 г соли:

$$V_{(H_2O)} = 1/s_1 = 1/(8,59 \cdot 10^{-3}) = 116,4 \text{ л.}$$

Ответ. Необходимо воды 116,4 л.

№ 15.5 [В] (учебник, № 15.11). Рассчитайте, выпадет ли при температуре $25^\circ C$ осадок после сливания 50 мл 0,1%-ного раствора нитрата свинца и 25 мл 0,004%-ного раствора хромата натрия. Плотность растворов принять равной 1 г/мл. Произведение растворимости $PbCrO_4$ при указанной температуре равно $2,8 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Условие выпадения осадка труднорастворимого сильного электролита

$$\text{ПК}[PbCrO_4] = C(Pb^{2+}) \cdot C(CrO_4^{2-}) > \text{ПР}[PbCrO_4] = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}].$$

В произведение концентраций (ПК) входят неравновесные концентрации ионов, а в произведение растворимости (ПР) — равновесные концентрации ионов, когда осадок соли находится в равновесии с ее насыщенным раствором. При этом концентрации выражаются в единицах [моль/л].

Выразим концентрации нитрата свинца и хромата натрия, данные в задаче в массовых процентах, в моль/л:

$$C[Pb(NO_3)_2] = \rho\omega/M = 1000 \cdot 0,001/331 = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C(Na_2CrO_4) = 1000 \cdot 0,00004/162 = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Согласно стехиометрии уравнений диссоциации нитрата свинца и хромата натрия $C(\text{Pb}^{2+}) = C[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 3,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{CrO}_4^{2-}) = C(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 2,47 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Учтем эффект разбавления при сливании растворов, так как количество вещества каждой из двух солей не меняется, а объем конечного раствора увеличивается:

$$C(\text{Pb}^{2+}) = 3,02 \cdot 10^{-3} \cdot 50 / (50 + 25) = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

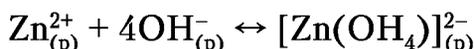
$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = 2,47 \cdot 10^{-4} \cdot 25 / (50 + 25) = 8,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$\text{ПК}(\text{PbCrO}_4) = 2,01 \cdot 10^{-3} \cdot 8,23 \cdot 10^{-5} = 1,65 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}(\text{PbCrO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-13}.$$

Ответ. Осадок хромата свинца выпадает.

№ 15.6 [В] (учебник, № 15.12). По справочным данным рассчитайте константу устойчивости тетрагидроксицинкат-аниона при температуре 25°C. Значения энергии Гиббса образования ионов, входящих в состав равновесной системы полного разложения тетрагидроцинкат-иона ($\Delta_f G_{298}^0$), для $\text{Zn}_{(p)}^{2+}$, $\text{OH}_{(p)}^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(p)}^{2-}$ соответственно равны -147,26; -157,42; -905,42 кДж/моль.

Решение. Уравнение образования тетрагидроксицинкат-аниона



рассмотрим как равновесную химическую реакцию. Константа устойчивости комплексного иона

$$K_{\text{уст}} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(p)}^{2-} / ([\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4)$$

является концентрационной константой равновесия для этого процесса. В соответствии со стандартным уравнением изотермы

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0,$$

где $\Delta_r G^0$ — стандартная энергия Гиббса процесса, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К; K^0 — стандартная термодинамическая константа равновесия (безразмерная величина, численно равная $K_{\text{уст}}$).

Рассчитаем стандартную энергию Гиббса процесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_f G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}^0 - \Delta_f G_{\text{Zn}^{2+}}^0 - 4\Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 = \\ &= -905,42 + 147,26 + 4 \cdot 157,42 = -128,48 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

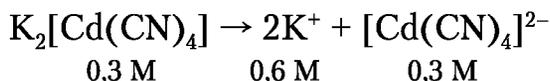
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{\text{уст}};$$

$$\ln K_{\text{уст}} = -\Delta_r G^0 / (RT) = 128\,480 / (8,31 \cdot 298) = 51,88.$$

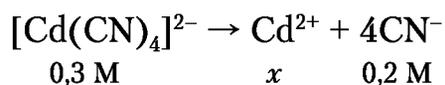
Ответ. $K_{\text{уст}} = 3,40 \cdot 10^{22}$.

№ 15.7 [В] (учебник, № 15.14). При какой концентрации сульфид-ионов начнется выпадение осадка сульфида кадмия из 0,3 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащего 0,2 моля цианида калия в 1 л раствора? Справочные данные: $K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$; $\text{ПР}[\text{CdS}] = 7,9 \cdot 10^{-27}$.

Решение. Комплексная соль по внешней сфере диссоциирует полностью как сильный электролит:



Комплексный анион диссоциирует обратимо как слабый электролит:



При этом концентрация цианид-аниона определяется концентрацией электролита KCN, присутствующего в растворе в результате диссоциации комплекса $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$. Константа нестойкости для процесса диссоциации $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна

$$K_{\text{н}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4 / [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}.$$

Из этого выражения найдем равновесную концентрацию x ионов кадмия:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] = x &= K_{\text{н}} \cdot ([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) / [\text{CN}^-]^4 = 7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,3 / (0,2)^4 = \\ &= 1,46 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Условие выпадения осадка $\text{ПК}[\text{CdS}] > \text{ПР}[\text{CdS}]$:

$$\text{ПК}[\text{CdS}] = C(\text{Cd}^{2+}) \cdot C(\text{S}^{2-}) > \text{ПР}[\text{CdS}] = 7,9 \cdot 10^{-27}.$$

Условием выпадения осадка CdS из раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ является наличие следующей концентрации $C(\text{S}^{2-})$ иона S^{2-} :

$$C(\text{S}^{2-}) > \text{ПР}[\text{CdS}] / [\text{Cd}^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-27} / (1,46 \cdot 10^{-15}) = 5,41 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Ответ. Осадок CdS выпадает при $C(\text{S}^{2-}) > 5,41 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

№ 15.8 [В] (учебник, № 15.15). Произведение растворимости сульфида меди(II) при температуре 25°C равно $6 \cdot 10^{-36}$. Константа нестойкости катиона тетраамминмеди(II) равна $2,1 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте:

а) молярную концентрацию ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе CuS при 25°C ;

б) молярную концентрацию ионов Cu^{2+} в 0,01 М растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 2 л которого содержат 2 моля избыточного аммиака.

Решение. а) Молярная концентрация ионов меди(II) в насыщенном растворе CuS равна растворимости соли и для электролита типа «1–1» выражается как корень квадратный из произведения растворимости:

$$[\text{Cu}^{2+}] = s(\text{CuS}) = [\text{ПР}(\text{CuS})]^{0,5} = (6 \cdot 10^{-36})^{0,5} = 2,45 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

б) Константа нестойкости катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ тетраамминмеди(II) имеет вид

$$K_{\text{н}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

Равновесная концентрация комплексного иона равна его начальной концентрации — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_0^{2+}$, так как диссоциация комплекса незначительна, а концентрация молекул аммиака составляет $[\text{NH}_3] = 2 \text{ моль} / 2 \text{ л} = 1 \text{ моль/л}$.

Таким образом, равновесная концентрация аммиака определяется его избытком, введенным извне, а не диссоциацией комплекса. Из выражения для константы нестойкости имеем

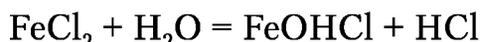
$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{\text{н}} \cdot ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) / [\text{NH}_3]^4 = 2,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,01 / 14 = 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Ответ: а) $[\text{Cu}^{2+}] = 2,45 \cdot 10^{-18}$ моль/л; б) $[\text{Cu}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

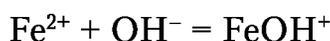
№ 15.9 [В]. Опишите процессы и результаты гидролиза раствора хлорида железа FeCl_2 .

Решение. Хлорид железа FeCl_2 является солью слабого основания $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты HCl . Следовательно, гидролиз будет протекать по катиону. Поскольку катион Fe^{2+} двузарядный, гидролиз будет протекать ступенчато, по стадиям.

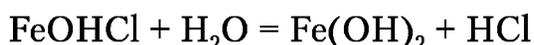
Первая стадия гидролиза в молекулярной форме:



В сокращенной ионной форме:



Вторая стадия гидролиза в молекулярной форме:



В сокращенной ионной форме:



Итоговое молекулярное уравнение гидролиза FeCl_2 :



Ответ. В результате ступенчатого гидролиза хлорида железа в растворе будут присутствовать гидроксокатионы FeOH^+ , при достаточно высокой концентрации раствора выпадет осадок гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, раствор будет иметь кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Задачи для самостоятельного решения

№ 15.10 [А]. Произведение растворимости сульфата серебра Ag_2SO_4 при некоторой температуре равно $7 \cdot 10^{-5}$. Найдите растворимость соли в единицах моль/л и г/л.

№ 15.11 [В]. Какой объем воды потребуется для растворения при комнатной температуре 1 г карбоната бария? Произведение растворимости соли равно $1,9 \cdot 10^{-9}$.

№ 15.12 [В]. Рассчитайте, выпадет ли при температуре 25°C осадок после сливания 50 мл 0,1%-ного раствора нитрата свинца и 25 мл 0,004%-ного раствора хромата натрия. Плотность растворов принять равной 1 г/мл. Произведение растворимости PbCrO_4 при указанной температуре равно $2,8 \cdot 10^{-13}$.

№ 15.13 [В]. Используя таблицу растворимости веществ, напишите уравнения процесса гидролиза по первой ступени следующих веществ: Na_2CO_3 , AlCl_3 , NH_4Cl . Укажите, как изменилась величина pH среды.

№ 15.14 [В]. По справочным данным рассчитайте константу устойчивости тетрагидроксоцинкат-аниона при температуре 25°C . Значения энергии Гиббса образования равны: $\Delta_f G^0(\text{Zn}^{2+}) = -147,26$; $\Delta_f G^0(\text{OH}^-) = -157,42$; $\Delta_f G^0([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(p)}) = -905,42$ кДж/моль.

№ 15.15 [В]. По справочным данным рассчитайте, какой объем воды необходим для растворения 0,1 г хромата бария при температуре 25°C . Значение энергии Гиббса образования равны: $\Delta_f G^0(\text{BaCrO}_{4(t)}) = -1325,2$; $\Delta_f G^0(\text{Ba}^{2+}_{(p)}) = -561,0$; $\Delta_f G^0(\text{CrO}_{4(p)}^{2-}) = -739,92$ кДж/моль.

№ 15.16 [В]. При какой концентрации сульфид-ионов начнется выпадение осадка сульфида кадмия из 0,3 М раствора $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащего 0,2 моля цианида калия в 1 л раствора? Справочные данные: $K_{\text{н}}[Cd(CN)_4]_2^- = 7,8 \cdot 10^{-18}$; $PP(CdS) = 7,9 \cdot 10^{-27}$.

№ 15.17 [А]. Вычислите растворимость ортофосфата серебра и концентрацию ионов каждого вида в его насыщенном водном растворе при температуре 298 К, если произведение растворимости Ag_3PO_4 при этой температуре равно $1,8 \cdot 10^{-18}$.

№ 15.18 [А]. Вычислите растворимость хлорида свинца(II) и концентрацию ионов каждого вида в его насыщенном водном растворе при температуре 298 К, если произведение растворимости $PbCl_2$ при этой температуре равно $1,7 \cdot 10^{-5}$.

№ 15.19 [В]. Напишите уравнения процессов гидролиза по первой ступени следующих солей: Na_2CO_3 , $AlCl_3$, NH_4Cl в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Укажите, как изменилось значение рН среды.

№ 15.20 [В]. Сколько граммов сульфата свинца можно растворить при комнатной температуре в 1 л воды, если произведение растворимости этой соли при данной температуре равно $2,3 \cdot 10^{-8}$?

№ 15.21 [В]. Произведение растворимости сульфата стронция равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешать равные объемы 0,002 н растворов хлорида стронция и сульфата калия?

№ 15.22 [В]. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если прибавить к нему столько соляной кислоты, чтобы концентрация HCl в растворе стала равной 0,03 моль/л? Произведение растворимости хлорида серебра равно $1,2 \cdot 10^{-10}$.

№ 15.23 [А]. Концентрация ионов фтора в насыщенном при 18°C растворе фторида кальция равна $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найдите произведение растворимости фторида кальция при данной температуре.

№ 15.24 [В]. Рассчитайте водородный показатель раствора, 1 л которого содержит 6 г уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 8,2 г ацетата натрия.

№ 15.25 [В]. При атмосферном давлении чистая вода кипит при 373,2 К. Определите температуру кипения раствора, содержащего 3,291 г хлорида кальция в 100 г воды. Кажущаяся степень диссоциации $CaCl_2$ в указанном растворе составляет 68%. Эбулиоскопическая константа воды равна $0,516 \text{ К} \cdot \text{кг } H_2O \cdot \text{моль}^{-1}$.

№ 15.26 [С]. Водный 7,5%-ный раствор хлорида кальция кипит при нормальном атмосферном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и температуре 374 К. Вычислите изотонический коэффициент i и кажущуюся степень диссоциации соли α . Давление пара воды при температуре 374 К равно $1,05 \cdot 10^5$ Па.

№ 15.27 [В]. Определите кажущуюся степень диссоциации иодноватой кислоты ($HIО_3$) в растворе, содержащем 0,506 г $HIО_3$ в 22,48 г этанола. Раствор кипит при температуре 351,624 К, чистый этанол — при температуре 351,46 К. Эбулиоскопическая постоянная этанола равна $1,19 \text{ К} \cdot \text{кг } C_2H_5OH \cdot \text{моль}^{-1}$.

№ 15.28 [С]. Рассчитайте константу диссоциации муравьиной кислоты по величине водородного показателя ($pH = 8,6$) 0,25 М раствора формиата натрия.

№ 15.29 [С]. Вычислите константу диссоциации гидроксида аммония по величине водородного показателя ($pH = 4,8$) 0,40 М раствора нитрата аммония.

№ 15.30 [В]. Рассчитайте рН раствора, полученного путем внесения 1 мл 10^{-5} М раствора HCl в 1 л воды.

№ 15.31 [В]. Рассчитайте рН раствора, полученного путем внесения 1 мл 10^{-5} М раствора NaOH в 1 л воды.

№ 15.32 [С]. Вычислите массу осадка AgCl и состав раствора над ним, полученного сливанием 1,5 л 0,001 М раствора AgNO₃ и 0,5 л 0,001 М раствора NaCl. Величина произведения растворимости $PP[AgCl] = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

№ 15.33 [С]. Смешали 350 мл 1,4 М раствора NaOH и 650 мл 1,6 М раствора NaOH. Каково значение рН полученного раствора? Какой объем 1,53 М раствора HCl необходимо добавить к полученному раствору, чтобы получить рН = 2?

№ 15.34 [С]. Смешали 3 л 0,8 М раствора HCl и 4 л 0,5 М раствора HCl. Каков рН полученного раствора? Какой объем 1 М раствора NaOH необходимо добавить к полученному раствору, чтобы получить рН = 10?

№ 15.35 [С]. К 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра прилили 100 мл 0,02 М раствора нитрата серебра. Вычислите концентрации ионов Ag⁺ и Cl⁻ в растворе. $PP[AgCl] = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

№ 15.36 [В]. Смешиваются равные объемы 0,02 М раствора KOH и 0,002 М раствора CH₃COOH. Чему равно значение рН полученного раствора?

№ 15.37 [В]. $PP[Ag_2CrO_4] = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $PP[AgCl] = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Какая соль более растворима в воде? Какой объем воды понадобится для растворения 1 г каждой соли?

№ 15.38 [С]. Раствор, содержащий 0,001 моль/л уксусной кислоты и столько же ацетата натрия, имеет рН = 4,73. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты.

№ 15.39 [С]. При какой концентрации хлорид-ионов начнет осаждаться AgCl из 0,1 М раствора [Ag(NH₃)₂]NO₃, содержащего 1 моль/л NH₃? $PP[AgCl] = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{н}}[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,3 \cdot 10^{-8}$.

№ 15.40 [С]. К 10 мл 0,05 М раствора NH₄OH прибавлено 5 мл 0,05 М раствора HCl. Вычислите значение рН полученного раствора, если $K_b(NH_4OH) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

№ 15.41 [В]. Произведение растворимости фосфата магния $PP[Mg_3(PO_4)_2]$ равно $1 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте растворимость фосфата магния в воде (моль/л и г/л), в 0,01 М растворе Na₃PO₄ и в 0,01 М растворе Mg(NO₃)₂.

№ 15.42 [В]. Произведение растворимости гидроксида марганца(III) равно $1,0 \cdot 10^{-36}$. Рассчитайте растворимость этого гидроксида в воде и в 0,01 М растворе KOH. Чему равно значение рН насыщенного раствора Mn(OH)₃ в воде?

№ 15.43 [В]. К 1 л 0,001 М раствора MgCl₂ приливают 20 мл 0,1 М раствора KOH. Образуется ли осадок, если $PP[Mg(OH)_2] = 6,0 \cdot 10^{-10}$? Рассчитайте массу образовавшегося осадка. Предложите способы смещения равновесия в сторону образования и растворения осадка.

№ 15.44 [С]. Рассчитайте объем 0,01 М раствора NaOH, который следует прилить к 100 мл 0,01 М раствора CH₃COOH, чтобы раствор стал нейтральным, если константа диссоциации уксусной кислоты $K_a(CH_3COOH) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

№ 15.45 [В]. Значение рН насыщенного раствора гидроксида цинка равно 8,48. Рассчитайте растворимость s (моль/л) и $PP[Zn(OH)_2]$. В каком

объеме воды можно растворить 5 г гидроксида цинка с образованием насыщенного раствора?

№ 15.46 [С]. В двух справочных изданиях указаны различные значения кислотности 0,05 М раствора Na_2CO_3 : рН 10,9 и 11,6. Проверьте расчетом справедливость этих утверждений. Для угольной кислоты $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

№ 15.47 [С]. Рассчитайте и сравните значения рН водных 0,01 М растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 , если для угольной кислоты $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

№ 15.48 [С]. Вычислите рН раствора, полученного смешением 500 мл 0,02 М раствора CH_3COOH и 500 мл 0,2 М раствора CH_3COONa , если для уксусной кислоты $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Объясните буферное свойство раствора.

№ 15.49 [С]. Вычислите значение рН раствора, полученного растворением 1,08 г хлорида аммония в 250 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия, если для гидроксида аммония $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Объясните буферное свойство раствора.

№ 15.50 [В]. Значение рН насыщенного раствора гидроксида железа(II) равно 9,05. Рассчитайте растворимость (моль/л) и произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В каком объеме воды можно растворить 1 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с образованием насыщенного раствора?

№ 15.51 [А]. Напишите молекулярное, молекулярно-ионные и сокращенные ионные уравнения ступенчатого гидролиза фосфата натрия Na_3PO_4 .

№ 15.52 [В]. Напишите молекулярное, молекулярно-ионные и сокращенные ионные уравнения ступенчатого гидролиза трихлорацетата алюминия $\text{Al}(\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO})_3$.

№ 15.53 [D]. При проведении экспериментов на органах животных, срезах растительных и животных тканей среда должна быть изотонической, т.е. осмотическое давление в ней должно совпадать с осмотическим давлением внутри клетки. Это обеспечивает целостность клеточных структур.

В медико-биологических экспериментах наиболее часто применяется бикарбонатный раствор Кребса — Рингера. По своему ионному составу бикарбонатный солевой раствор близок к сыворотке крови млекопитающих. Типичный состав раствора Кребса — Рингера (в % масс.) приведен в таблице.

NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃
0,9	0,042	0,024	0,015

Перед использованием раствора часто проводится аэрация карбогеном — смесью газов (95% O_2 и 5% CO_2) для достижения физиологического рН = 7,4 (значение рН плазмы крови).

Рассчитайте осмотическое давление раствора Кребса — Рингера и концентрацию угольной кислоты в насыщенном растворе. При расчете осмотического давления примите, что все указанные в таблице вещества в растворе диссоциированы на 100%, а при расчете концентрации угольной кислоты примите, что заданное значение рН обеспечивается за счет буферных свойств гидрокарбоната натрия и угольной кислоты. Для угольной кислоты константы диссоциации по ступеням $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a2} = 4,73 \cdot 10^{-11}$.

Глава 16

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

После усвоения материала главы 16 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач уравнение Нернста;
- стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем;
- типы гальванических элементов;
- законы электролиза;
- основы электрохимических процессов;

уметь

- составлять схемы гальванических элементов;
- рассчитывать электродные потенциалы и электродвижущую силу гальванических элементов;
- определять направление окислительно-восстановительных процессов;
- записывать схему электролиза и объяснять причины появления тех или иных результатов электролиза;

владеть

- расчетами ЭДС, работы и напряжения гальванических элементов;
 - порядком разряда катионов и анионов на электродах;
 - представлениями о методах нанесения покрытий;
 - способами решения задач по процессу электролиза с учетом реальных условий процесса.
-

Основные понятия

Электроны в металлах чрезвычайно подвижны. Этим объясняется хорошая температурная и электрическая проводимость металлов. При погружении металла в воду, пока электроны некоторых атомов перемещаются внутрь металла, полярные молекулы воды (за счет энергии процессов гидратации) успевают переместить часть ионов с поверхности металла в раствор. Электроны, «вернувшиеся» после краткого отсутствия, в раствор перейти вслед за ионом не могут: у молекул воды отрицательное сродство к электрону.

В результате описанного процесса поверхность металла приобретает избыточный отрицательный заряд, а со стороны раствора возникает слой гидратированных положительно заряженных ионов — катионов металла. Скачок электрических зарядов на межфазной границе «электрод — электролит» называется **равновесным электродным потенциалом**. Абсолютную величину его измерить нельзя, но можно оценить его значение, сравнив с потенциалом электрода, для которого *значение равновесного электродного потенциала принято равным нулю*. Таким электродом сравнения является **водородный электрод**, потенциал которого условно принят за нуль.

Количественно потенциал электрода из металла, погруженного в раствор собственной соли, дающей при диссоциации катион металла Me^{Z+} , рассчитывается по **уравнению Нернста** для электродного потенциала $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}$:

$$\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{Z+}},$$

где $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0$ — стандартный электродный потенциал данного электрода (значения стандартных электродных потенциалов для типичных металлов приведены в приложении — табл. П9); Z — число электронов, участвующих в электродном процессе; $a_{Me^{Z+}}$ — активность катиона металла Me^{Z+} в растворе.

Активность — параметр раствора, связанный с молярной концентрацией $C_{Me^{Z+}}$ соотношением

$$a_{Me^{Z+}} = \gamma C_{Me^{Z+}},$$

где γ — коэффициент активности — параметр, определяемый экспериментально для каждого конкретного раствора. Для идеальных растворов (и не слишком концентрированных растворов электролитов) принимается $\gamma = 1$. В случаях, когда свойства раствора отклоняются от идеальных, значение γ задается в условиях задачи.

Для идеальных растворов ($\gamma = 1$), подставляя числовые значения универсальной газовой постоянной $R = 8,31$ Дж/(моль · К), числа Фарадея $F = 96\,500$ Кл/моль, стандартной концентрации $C_{Me^{Z+}}^0 = 1$ моль/л, температуры 298 К и переводя натуральные логарифмы в десятичные, получают расчетную формулу

$$\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg C_{Me^{Z+}}.$$

Электролиз — окислительно-восстановительные процессы, протекающие в растворах или расплавах электролитов в результате пропускания через них тока от внешнего источника энергии (постоянного электрического тока). Количественно масса вещества, выделяющегося на электроде при электролизе (m), рассчитывается по **обобщенному уравнению Фарадея**:

$$m = \frac{MIt}{ZF} \eta,$$

где M — молярная масса выделившегося вещества; I — сила тока; t — время пропускания тока; Z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F — постоянная Фарадея; η — коэффициент выхода по току (отношение практически полученного в результате электролиза вещества к теоретически возможному при данной силе тока).

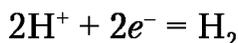
Порядок разрядки катионов металлов из водных растворов определяется величиной электродного потенциала электрода «металл — раствор соли текущей концентрации». В стандартных условиях порядок соответствует порядку уменьшения стандартного электродного потенциала. При этом необходимо учитывать, что в водных растворах присутствуют катионы водорода, потенциал разрядки которых $\varphi_{(Ox/Red)}^0$ зависит от кислотности раствора и парциального давления водорода в пузырьке образующегося на электроде газа p_{H_2} и рассчитывается по формуле

$$\varphi_{(Ox/Red)}^0 = -0,059pH - 0,0295 \lg p_{H_2}.$$

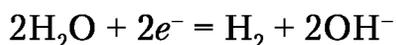
При обычных условиях p_{H_2} определяется атмосферным давлением и всегда $p_{\text{H}_2} \approx 1$ атм, вследствие чего практически используемое выражение для $\varphi_{(\text{Ox/Red})}^0$ водородного электрода приобретает вид

$$\varphi_{(\text{Ox/Red})}^0 = -0,059\text{pH}.$$

В кислой среде окислительно-восстановительный процесс (Ox/Red) на водородном электроде имеет вид



а в нейтральной и щелочной



В связи с этим при электролизе не могут быть выделены металлы, электродный потенциал которых меньше, чем потенциал водородного электрода в данных условиях.

Порядок разрядки анионов определяется достаточно сложными процессами, зависящими от природы и структуры анионов, а также параметров процесса электролиза, но для наиболее практически важных случаев можно руководствоваться таким рядом, описывающим порядок их разрядки на инертных электродах при взаимном присутствии:



Примеры решения задач

№ 16.1 [А] (учебник, № 16.1). Укажите основное принципиальное различие окислительно-восстановительных процессов в гальваническом элементе и электролизере.

Ответ. Гальванический элемент — устройство, в котором *самопроизвольно* протекает окислительно-восстановительный процесс и $\Delta_r G^0 < 0$, а в электролизере процессы идут только при наложении внешнего потенциала, так как окислительно-восстановительный процесс не является *самопроизвольным* и $\Delta_r G^0 > 0$. Следует помнить, что знаки катода и анода в гальваническом элементе и электролизере противоположны:

Электроды	Анод	Катод	$\Delta_r G^0$
Гальванический элемент	–	+	< 0
Электролизер	+	–	> 0

№ 16.2 [В] (учебник, № 16.8). Что представляет собой ряд стандартных электродных потенциалов? Каковы закономерности изменений свойств атомов и ионов в этом ряду?

Ответ. Ряд стандартных электродных потенциалов представляет собой ЭДС гальванического элемента, одним из электродов которого является *стандартный водородный электрод*, потенциал которого условно принят за нуль: $\varphi_{(2\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,0$ В.

Относительно потенциала стандартного водородного электрода (при 298 К и давлении водорода 1 атм) определяется потенциал перехода измеряемого электрода от окисленной формы к восстановленной $\varphi_{(\text{Ox/Red})}^0$. Таким электродом могут быть не только металлы, но и другие вещества.

№ 16.3 [В] (учебник, № 16.16). При стандартных условиях укажите направление самопроизвольного протекания реакции

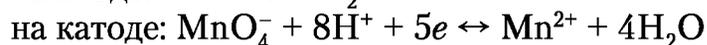
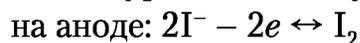


и рассчитайте ее константу равновесия, если окислительно-восстановительные потенциалы равны $\varphi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^0 = +0,535 \text{ В}$; $\varphi_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^0 = +1,531 \text{ В}$.

Решение. Гальванический элемент составлен из двух стандартных электродов — иодного и перманганатного, работающего в кислотной среде. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента — величина всегда положительная: $E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 > 0$. Отсюда следует, что $\varphi_{\text{к}}^0 > \varphi_{\text{а}}^0$ — потенциал катода больше, чем потенциал анода. Сравнивая стандартные данные потенциалы электродов, мы приходим к выводу о том, что перманганатный электрод $\varphi_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^0$ является катодом, а иодный электрод с $\varphi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^0$ — анодом. На основании изложенного констатируем, что MnO_4^- и I^- являются исходными реагентами, а Mn^{2+} и I_2 — продуктами реакции.

На катоде протекает процесс восстановления, т.е. ион MnO_4^- превращается в ион Mn^{2+} (в частице MnO_4^- атом марганца имеет степень окисления +7, а в ионе Mn^{2+} — +2; соответствующее превращение сопровождается приемом электронов, т.е. является восстановлением). Рассуждая аналогично, приходим к выводу о том, что на аноде два иона I^- , отдавая два электрона, превращаются в молекулу I_2 . Идет процесс окисления.

Значит, приведенная окислительно-восстановительная реакция (ОВР) в стандартных условиях самопроизвольно протекает справа налево. Уравнения полуреакций следующие:



Стандартная термодинамическая константа равновесия K^0 рассчитывается из уравнения стандартной изотермы реакции

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

и выражения

$$\Delta_r G^0 = -W_{\text{эл макс}} = -ZFE^0 = -ZF(\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0),$$

где $\Delta_r G^0$ — стандартная энергия Гиббса реакции; $W_{\text{эл макс}}$ — максимальная электрическая работа по переносу заряда в гальваническом элементе; Z — число электронов, на которое уравнена ОВР; $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ — постоянная Фарадея.

Приравнивая $\Delta_r G^0$ из приведенных выражений, получим

$$\begin{aligned} \ln K^0 &= ZF(\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0)/(RT) = \\ &= 10 \cdot 96\,500 \cdot (1,531 - 0,535)/(8,31 \cdot 298) = 388,12. \end{aligned}$$

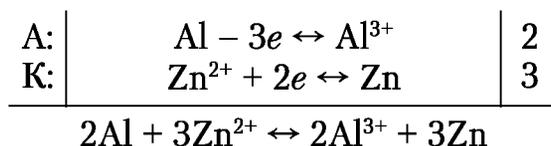
Ответ. $K^0 = \exp(388,12)$ — число огромное, что указывает на практически необратимость процесса.

№ 16.4 [В] (учебник, № 16.17). По термодинамическим данным вычислите при стандартных условиях ЭДС гальванического элемента:



Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов.

Решение. По правилам записи гальванических элементов катод записывают справа, а анод — слева. На аноде идет процесс окисления атома Al до катиона Al^{3+} . На катоде идет процесс восстановления катиона Zn^{2+} до атома Zn:



Суммарный процесс (токообразующая реакция), протекающий в гальваническом элементе, соответствует передаче $Z = 6$ молей электронов от анода к катоду.

По табличным значениям энергии Гиббса образования веществ-участников рассчитаем стандартную энергию Гиббса процесса:

$$\Delta_r G^0 = 2\Delta_f G^0(Al^{3+}) + 3\Delta_f G^0(Zn^0) - 3\Delta_f G^0(Zn^{2+}) - 2\Delta_f G^0(Al^0) =$$

$$= 2 \cdot (-481) - 3 \cdot (-147) = -521 \text{ кДж.}$$

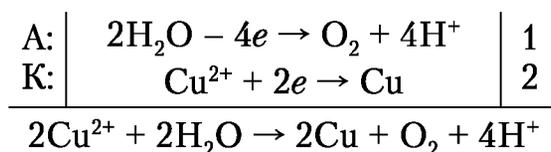
Тогда стандартная ЭДС гальванического элемента будет равна

$$E^0 = -\Delta_r G^0 / (ZF) = 521\,000 / (6 \cdot 96\,500) = 0,9 \text{ В.}$$

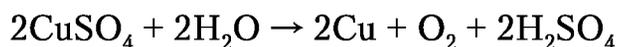
Ответ. $E^0 = 0,9 \text{ В.}$

№ 16.5 [В] (учебник, № 16.18). При электролизе разбавленного водного раствора сульфата меди на платиновом катоде за некоторое время выделилось 0,02 г металла. Определите, какое вещество и в каком объеме (н.у.) образовалось на платиновом аноде. Приведите уравнения процессов.

Решение. В данных условиях электролиза платиновый анод является инертным, т.е. окисляться будет не платина, а молекулы воды, давая в качестве продукта реакции кислород. На платиновом катоде выделяется медь, так как Cu^{2+} — более сильный окислитель ($\varphi_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 = 0,34 \text{ В}$), чем H^+ ($\varphi_{(2H^+/H_2)}^0 = 0 \text{ В}$):



Молекулярное уравнение электролиза записывается следующим образом:



Количество вещества выделившейся меди равно

$$n(Cu) = m/M = 0,02/64 = 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ молей.}$$

Согласно суммарному уравнению электролиза

$$n(O_2) = n(Cu)/2 = 0,5 \cdot 3,125 \cdot 10^{-4} = 1,5625 \cdot 10^{-4} \text{ молей.}$$

Объем кислорода, выделившегося на аноде, равен

$$V(O_2) = n(O_2)V_m = 1,5625 \cdot 10^{-4} \cdot 22\,400 = 3,5 \text{ мл.}$$

Ответ. Объем кислорода, выделившегося на аноде, $V(O_2) = 3,5 \text{ мл.}$

№ 16.6 [В] (учебник, № 16.19). Рассчитайте потенциал никеля в растворе хлорида никеля NiCl_2 с молярной концентрации 0,001 моль/л. Коэффициент активности электролита равен $\gamma = 0,88$.

Решение. В данной задаче для нестандартных условий по уравнению Нернста необходимо рассчитать потенциал никелевого электрода, в котором активность катиона никеля равна произведению его молярной концентрации на коэффициент активности:

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = \gamma C_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Запишем уравнение Нернста для никелевого электрода:

$$\begin{aligned} \varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} &= \varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + 0,0295 \lg a_{\text{Ni}^{2+}} = \varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + 0,0295 \lg(\gamma C_{\text{Ni}^{2+}}) = \\ &= -0,250 + 0,095 \lg(0,88 \cdot 0,001) = -0,340 \text{ В.} \end{aligned}$$

Ответ. $\varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,340 \text{ В.}$

№ 16.7 [В] (учебник, № 16.20). При прохождении через раствор электролита тока силой 2 А за 44 мин на катоде выделилось 3,6 г металла. Рассчитайте молярную массу химических эквивалентов металла.

Решение. Для решения этой задачи используем обобщенное выражение закона Фарадея:

$$m_{\text{Me}} = M_{\text{Me}} It / (zF).$$

Выразим из этого соотношения молярную массу химического эквивалента выделившегося металла $M_{\text{эkv}}(\text{Me})$:

$$M_{\text{эkv}}(\text{Me}) = M_{\text{Me}} / Z = m_{\text{Me}} F / (It) = 3,6 \cdot 96\,500 / (2 \cdot 44 \cdot 60) = 65,80 \text{ г/моль.}$$

Найдем соответствующий этому значению молярной массы эквивалентов металл, подставляя в формулу $M_{\text{Me}} = M_{\text{эkv}}(\text{Me}) Z$ последовательно $Z = 1$, $Z = 2$, $Z = 3$. Наилучшим образом подходит металл золото:

$$M_{\text{Me}} = 65,80 \cdot 3 = 197,4 \text{ г/моль.}$$

№ 16.8 [В] (учебник, № 16.21). Рассчитайте потенциал водородного электрода при значениях водородного показателя раствора $\text{pH} = 2; 7; 12$. Какой вывод можно сделать на основании этого расчета?

Решение. Потенциал водородного электрода рассчитывается по модифицированному уравнению Нернста для водородного электрода $\varphi_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0$:

$$\varphi_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}.$$

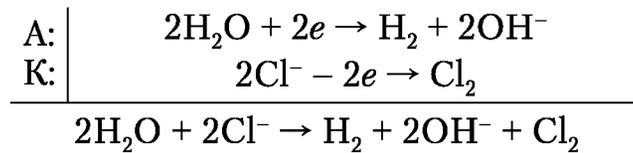
Поскольку в условии задачи ничего не говорится о давлении в месте измерения потенциала, принимаем $p_{\text{H}_2} = p^0 = 1 \text{ атм}$ и, учитывая вид окислительно-восстановительного процесса при различных значениях pH , получим:

- при $\text{pH} = 2$ $\varphi_{(2\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В;}$
- при $\text{pH} = 7$ $\varphi_{(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-)}^0 = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В;}$
- при $\text{pH} = 12$ $\varphi_{(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-)}^0 = -0,059 \cdot 12 = -0,708 \text{ В.}$

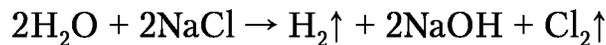
Ответ. На основании расчета можно сделать вывод о том, что потенциал водородного электрода уменьшается с ростом pH , т.е. с уменьшением концентрации катионов водорода потенциал водородного электрода становится более отрицательным.

№ 16.9 [В] (учебник, № 16.22). Какой заряд необходимо пропустить через водный раствор хлорида натрия, чтобы получить 400 г гидроксида натрия?

Решение. При электролизе водного раствора хлорида натрия на катоде и аноде электролизера протекают следующие полуреакции:



Или в молекулярном виде



Таким образом, на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, в растворе накапливаются катионы натрия и гидроксид-анионы, не принимающие участия в электродных процессах.

По обобщенному уравнению закона Фарадея

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})It/(ZF),$$

где $It = q$ — заряд, пропущенный через электролизер.

Отсюда $q = m(\text{NaOH})F/M_s(\text{NaOH}) = 400 \cdot 96\,500/40 = 965\,000$ Кл.

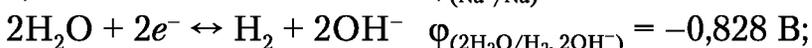
Ответ. $q = 965\,000$ Кл.

Задачи для самостоятельного решения

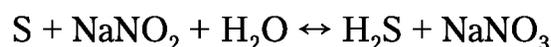
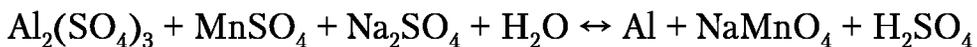
№ 16.10 [А]. Можно ли построить гальванический элемент, используя только одну окислительно-восстановительную реакцию?

№ 16.11 [А]. От какого параметра растворов зависит ЭДС концентрационного гальванического элемента?

№ 16.12 [А]. По заданным значениям электродных потенциалов напишите полное и сокращенное ионные уравнения, а также составьте молекулярное стехиометрическое уравнение для систем, в которых протекают следующие окислительно-восстановительные полуреакции:



№ 16.13 [В]. Расставьте стехиометрические коэффициенты методом электронно-ионного баланса и укажите направление самопроизвольного протекания следующих окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях:



Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций окисления и восстановления возьмите из таблиц приложения.

№ 16.14 [В]. При электролизе разбавленного водного раствора сульфата никеля на платиновом катоде выделилось 0,2 г металла. Определите, какое

вещество и в каком объеме (н.у.) образовалось на платиновом аноде. Приведите уравнения анодного и катодного процессов, а также уравнение суммарного процесса.

№ 16.15 [В]. Рассчитайте потенциал железа в растворе его хлорида молярной концентрации 0,001 моль/л. Коэффициент активности электролита равен 0,68.

№ 16.16 [В]. При прохождении через раствор электролита тока силой 2 А за 44 мин на катоде выделилось 2,7 г металла. Рассчитайте молярную массу химического эквивалента металла и определите металл. Выход по току принять равным единице.

№ 16.17 [В]. Какой заряд необходимо пропустить через водный раствор хлорида калия, чтобы получить 500 г гидроксида калия КОН?

№ 16.18 [С]. При электролизе с инертными графитовыми электродами расплава соли трехвалентного металла пропусканием постоянного тока силой 6,4 А в течении 30 мин на катоде выделилось 1,07 г металла. На аноде выделился газ с относительной плотностью по воздуху 2,45. Определите состав соли, которую подвергали электролизу.

№ 16.19 [С]. На инертных электродах проводится электролиз 1 л раствора, содержащего 0,1 моля CuSO_4 и 1 моль NiSO_4 . Через раствор пропускается ток в 1 А. Какой металл будет выделяться на катоде первым и через какое время начнет выделяться второй? Сколько граммов первого металла будет получено к моменту, когда начнется выделение второго металла?

№ 16.20 [D]. Рассмотрите состав расплава и процессы, протекающие при электролитическом получении алюминия. Объясните, почему выход по току в процессе производства алюминия не превышает 90%.

Раздел IV

**КОРРОЗИЯ
И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ**



Глава 17

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

После усвоения материала главы 17 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач теорию коррозионных процессов;
- типы коррозионных процессов;
- показатели коррозионных поражений;
- механизм химической, электрохимической и электрической коррозии;
- особенности кинетики коррозионных процессов;

уметь

- использовать показатели коррозии для оценки коррозионного поражения;
- различать химическую, электрохимическую и электрическую коррозию;
- рассчитывать продукты коррозии на основе имеющихся данных;
- определять кинетические этапы коррозионных процессов;

владеть

- методами расчета коррозионных разрушений конструкционных материалов;
 - методами оценки коррозионных потерь;
 - представлениями об особенностях химической, электрохимической и электрической коррозии;
 - представлениями о кинетических особенностях процессов коррозии.
-

Основные понятия

Коррозия — ухудшение характеристик материалов и конструкций в результате физико-химических процессов, протекающих под влиянием факторов окружающей среды.

Коррозионные дефекты делятся на макроскопические и микроскопические.

Макроскопические дефекты: сплошная (общая) коррозия, локальная (местная) коррозия. Разновидностями местной коррозии являются подповерхностная коррозия и питтинг.

Микроскопические дефекты: селективная (избирательная) коррозия, межкристаллическая и кристаллитная коррозия. Наиболее опасны невидимые глазу межкристаллитная и кристаллитная коррозия.

Существуют математические выражения для различных показателей коррозии: глубинного, массового, объемного. Все эти показатели связаны между собой.

а) **Глубинный показатель** для сплошной коррозии r_d — отношение средней глубины h разрушения поверхности к промежутку времени τ , в течение которого происходило разрушение:

$$r_d = h/\tau,$$

измеряется в миллиметрах в год [мм/год].

б) *Массовый показатель* r_m — убыль массы Δm металла изделия с единицы площади поверхности изделия S за время разрушения τ :

$$r_m = \Delta m / (S\tau),$$

измеряется в граммах с квадратного метра в сутки [г/(м²·сут.)].

в) *Объемный показатель* r_v равен объему V поглощенного кислорода или выделившегося водорода в ходе процесса коррозии на единице поверхности S за единицу времени τ :

$$r_v = V / (S\tau).$$

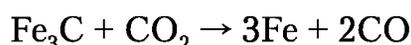
Существуют несколько типов коррозионных процессов, различающихся видом коррозионных агентов: химическая, электрохимическая, радиационная, биологическая и др. В курсе химии технических университетов более детально рассматриваются химическая и электрохимическая коррозия.

Химическая коррозия — действие химических агентов в средах, не проводящих электрический ток.

Различают несколько разновидностей химической коррозии: *газовую*, *высокотемпературную* и *в неэлектролитах*. Одной из наиболее распространенных разновидностей химической коррозии является газовая коррозия. Коррозионным агентом обычно служит кислород:



Коррозионно-активными агентами могут быть также продукты сгорания топлива: CO_2 , H_2O , CO , SO_2 . Например, при высокой температуре идет реакция CO_2 с содержащимся в железе цементитом Fe_3C :



Особенно опасны примеси органических соединений серы в нефти, бензине, керосине и т.п. Признаками химической коррозии являются появление ржавчины, растрескивание лакокрасочных покрытий, разрыв металла.

Электрохимическая коррозия — действие макро- и микрогальванических пар в средах, проводящих электрический ток. При этом на аноде происходит разрушение материала вследствие отдачи электронов, а на катоде выделяются продукты коррозии, которые могут быть разными в зависимости от условий протекания процесса (подробнее см. гл. 18).

Отдельно выделяется разновидность электрохимической коррозии, вызываемой действием блуждающих токов, — *электрическая коррозия*.

Примеры решения задач

№ 17.1 [С] (учебник, № 17.4). Что такое высокотемпературная коррозия? Приведите термодинамическое описание этого процесса.

Ответ. В современных технических устройствах этот процесс протекает при температурах 3000—4000°С. При таких высоких температурах следует учитывать летучесть образующегося оксида:



Запишем выражения константы равновесия K_p для этого процесса:

$$K_p = \frac{p_{M_mO_n}^*}{(p_{O_2}^*)^{n/2}}$$

(знак * относится к состоянию равновесия).

Изотерма химической реакции окисления металла при температуре T имеет вид

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{M_mO_n}}{p_{O_2}^{n/2}}.$$

Теперь, подставляя значение K_p в изотерму и объединяя логарифмы, получим

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{(p_{O_2}^*)^{n/2} p_{M_mO_n}}{p_{O_2}^{n/2} p_{M_mO_n}^*}.$$

При достаточно высокой температуре (например, в рабочей зоне ракетного двигателя) кислород успевает выгореть, и тогда p_{O_2} становится малым. К тому же в продуктах горения накапливается достаточное количество паров оксида металла ($p_{M_mO_n}$ велико). При таких условиях $\Delta_r G_T$ может стать положительной величиной и процесс выгорания (коррозии) металла стенки двигателя прекратится. Однако при этом возможно также разложение оксида металла и его выделение на поверхности сопла двигателя, что приводит к нарушению его балансировки и даже отрыву. В таких случаях это приводит к катастрофическим последствиям (рис. 17.1).



Рис. 17.1. Взрыв двигателя при старте ракеты

Источник: <http://i1.ytimg.com/vi/mumQ5a4tDSg/hqdefault.jpg>

№ 17.2 [В] (учебник, № 17.5). Какие уравнения используются для кинетического описания роста оксидных пленок при высокотемпературной газовой коррозии? При каких условиях реализуются логарифмический, параболический и линейный законы роста оксидных пленок?

Решение. Скорость газовой коррозии r_δ выражается через скорость роста толщины оксидной пленки δ :

$$r_\delta = d\delta/dt.$$

1. Для несплошных, «плохих» пленок (свободный доступ кислорода к поверхности металла) уравнение скорости будет $d\delta/dt = k$, или в интегральном виде $\delta = kt$, где δ — толщина оксидной пленки; k — константа скорости реакции; t — время процесса. Фактор Пиллинга — Бедворса $\alpha < 1$.

Это характерно для щелочных и щелочноземельных металлов при повышенных температурах и для ванадия, вольфрама, молибдена при высоких температурах, так как они имеют летучие оксиды.

2. Для сплошных пленок ($\alpha > 1$ — диффузионное торможение), характерных для Fe, Co, Ni, Mn, Ti, имеет место параболический закон $d\delta/dt = k\delta$, или $\delta^2 = 2DC(O_2)\tau$, где D — коэффициент диффузии; $C(O_2)$ — концентрация кислорода.

3. У металлов Zn, Al, Cr и ряда других оксидные пленки имеют хорошие защитные свойства. Изменение толщины пленки подчиняется логарифмическому закону: $\delta = k \ln \tau$.

№ 17.3 [С] (учебник, № 17.7). Возможна ли газовая коррозия золота при стандартных условиях с образованием оксида золота(III) Au_2O_3 ? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

Решение. Термодинамическими параметрами, определяющими возможность процесса, являются знак и величина свободной энергии системы $\Delta_r G^0$ (энергии Гиббса):

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0. \quad (*)$$

Необходимо провести расчет этого параметра $\Delta_r G^0$ при стандартных условиях, т.е. давлении 1 атм и температуре $T = 298$ К, для реакции



Величина теплового эффекта образования Au_2O_3 равна $\Delta_f H^0(Au_2O_3)$, так как золото и кислород являются простыми веществами. Как известно, для простых веществ величины энтальпий образования равны нулю ($\Delta_f H^0(Au) = \Delta_f H^0(O_2) = 0$).

Таким образом, тепловой эффект процесса составит величину

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(Au_2O_3) - 2\Delta_f H^0(Au) - 1,5\Delta_f H^0(O_2) = -13 \text{ кДж/моль.}$$

Значения энтропий простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К *не равны нулю*, поскольку по третьему закону термодинамики энтропия равна нулю только при температуре 0 К:

$$S^0(Au_2O_3) = 134,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К);}$$

$$S^0(Au) = 47,65 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К);}$$

$$S^0(O_2) = 205 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Для рассматриваемого процесса

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= S^0(Au_2O_3) - 1,5S^0(O_2) - 2S^0(Au) = \\ &= 134,3 - 1,5 \cdot 205 - 2 \cdot 47,65 = -268,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).} \end{aligned}$$

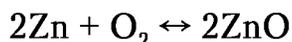
При подстановке полученных значений $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ в уравнение (*) для энергии Гиббса получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -13 \text{ 000 Дж/моль} - 298 \text{ К} \cdot (-268,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) = \\ &= 67 \text{ 013 Дж/моль} = 67,013 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ. Полученная величина свободной энергии $\Delta_r G^0$ велика и положительна. Это доказывает, что золото при стандартных условиях кислородом воздуха окислиться не может.

№ 17.4 [D] (учебник, № 17.8). Рассчитайте парциальное давление кислорода в газообразной среде, ниже которого невозможна газовая коррозия цинка при стандартных условиях. Найдите уравнение коррозионного процесса.

Решение. Уравнение процесса имеет вид



Константа равновесия $K_p = 1/p_{\text{O}_2}^*$ (знак «*» относится к состоянию равновесия). Для удобства расчета в дальнейшем будем выражать давление в безразмерной форме — \tilde{p} :

$$\tilde{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}/p^0,$$

где p_{O_2} — величина парциального давления кислорода в атмосферах; $p^0 = 1$ атм — стандартное давление.

Рассчитаем значение изменения энергии Гиббса протекающего процесса при стандартной температуре 298 К по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln[1/\tilde{p}_{\text{O}_2}];$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298 \Delta_r S^0.$$

Используя табличные данные по термодинамическим величинам, получим:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{ZnO}) = 2(-349,0) = -698 \text{ кДж};$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= 2S^0(\text{ZnO}) - S^0(\text{O}_2) - 2S^0(\text{Zn}) = \\ &= 2 \cdot 43,5 - 205,4 - 2 \cdot 41,9 = -202,2 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0 = -698 000 + 298 \cdot 202,2 = -637 744,4 \text{ Дж}.$$

Условие равновесия процесса

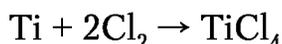
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot 298 \cdot \ln[1/\tilde{p}_{\text{O}_2}] = 0;$$

$$\ln[1/\tilde{p}_{\text{O}_2}] = 257,5.$$

Ответ. Процесс невозможен при $\Delta_r G > 0$, что достигается при $p_{\text{O}_2} < 1/\exp(257,5)$ атм. Оценка этой величины приводит к значению $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-112}$ атм. Это не просто ничтожно малая величина, но величина, недостижимая физически. Такое давление должно быть у среды, в которой на одну молекулу кислорода в среднем приходится объем пространства, в миллион раз больший, чем у всей видимой Вселенной. Это означает, что цинк окисляется в присутствии кислорода всегда.

№ 17.5 [B] (учебник, № 17.10). Определите температуру, выше или ниже которой невозможна газовая коррозия изделия из титана под действием газообразного хлора (для расчета брать стандартные состояния компонентов). Приведите уравнение соответствующей реакции.

Решение. Реакция протекает по уравнению



Температуру, выше которой коррозия будет невозможна, можно найти из неравенства

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Используя табличные данные по термодинамическим величинам, рассчитаем конкретные значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{TiCl}_{4(\text{ж})}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Ti}) - 2\Delta_f H_{298}^0(\text{Cl}_2) = \\ &= -800 - 0 - 2 \cdot 0 = -800 \text{ кДж}; \\ \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{TiCl}_{4(\text{ж})}) - S_{298}^0(\text{Ti}) - 2S_{298}^0(\text{Cl}_2) = \\ &= 252,7 - 30,6 - 2 \cdot 222,96 = -223,82 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Подставим полученные значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ в выражение для $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G^0 = -800\,000 + T \cdot 223,82 > 0 \Rightarrow T > 800\,000/223,82 > 3573 \text{ К}.$$

Ответ. $T > 3573 \text{ К}$. Это означает, что титан окисляется хлором всегда.

№ 17.6 [А]. Дайте определение процессу коррозионной кавитации.

Ответ. Коррозионная кавитация — химический коррозионный процесс, идущий, как правило, в растворах, на поверхности конструкций. Механизм процесса обусловлен одновременным коррозионным и ударным воздействием с разрывом сплошности жидкости и образованием кавитационных кластеров (пузырьков).

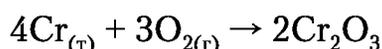
№ 17.7 [А]. Что такое селективная или избирательная коррозия? Приведите пример такой коррозии.

Ответ. Селективная коррозия характерна для сплавов, содержащих металлы, значительно различающиеся по своей активности. Образуются микрогальванические пары, в которых анодом является металл с более отрицательным значением электродного потенциала.

Например, в сплаве меди и цинка (латунь) коррозия происходит за счет разрушения зерен цинка. В сплаве меди и никеля, имеющем название мельхиор, разрушается никель.

№ 17.8 [D]. Определите, возможна ли при $T = 500 \text{ К}$ газовая коррозия изделия из хрома в газовой смеси при парциальном давлении кислорода, равном 0,01 атм.

Решение. Коррозия хрома в атмосфере, содержащей кислород, описывается уравнением



Константа равновесия процесса, выраженная через давление (K_p), учитывает только давление единственного газообразного вещества в этой реакции — кислорода:

$$K_p = 1/(p_{\text{O}_2})^3.$$

Для подтверждения возможности газовой коррозии следует рассчитать изменение значения энергии Гиббса протекающего процесса при $T = 500 \text{ К}$. Для удобства расчета в дальнейшем будем выражать давление в безразмерной форме \tilde{p} :

$$\tilde{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}/p^0,$$

где p_{O_2} — значение парциального давления кислорода, атм; $p^0 = 1 \text{ атм}$ — стандартное давление.

Уравнение изотермы Вант-Гоффа в этом случае выглядит следующим образом:

$$\Delta_r G_{500} = \Delta_r G_{500}^0 + R \cdot 500 \ln[1/(\tilde{p}_{\text{O}_2})^3],$$

где \tilde{p}_{O_2} — относительное значение неравновесного парциального давления кислорода.

Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_{500}^0$ находится по уравнению

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0; \\ \Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298}^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 4\Delta_f H_{298}^0(\text{Cr}) - 3\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = \\ &= 2 \cdot (-1141) - 4 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -2282 \text{ кДж}; \\ \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298}^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 4S_{298}^0(\text{Cr}) - 3S_{298}^0(\text{O}_2) = \\ &= 2 \cdot 81,1 - 4 \cdot 23,76 - 3 \cdot 205,04 = -547,96 \text{ Дж/К}; \\ \Delta_r G_{500}^0 &= -2 \cdot 282 \cdot 000 + 500 \cdot 547,96 = -2 \cdot 008 \cdot 020 \text{ Дж} = -2008 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Тогда

$$\Delta_r G_{500} = -2 \cdot 008 \cdot 020 - 8,31 \cdot 500 \cdot 3 \ln(10^{-2}) = -1950,7 \text{ кДж}.$$

Ответ. Изменение энергии Гиббса меньше нуля — коррозия возможна.

№ 17.9 [D]. Для условий предыдущей задачи вычислите парциальное давление кислорода, ниже которого коррозия изделия из хрома прекратится при заданной температуре. Определите температуру, выше которой высокотемпературная коррозия станет невозможной (расчет ведите, взяв величины при стандартных состояниях компонентов).

Решение. Коррозия невозможна, если $\Delta_r G_{500} > 0$, следовательно, должно быть

$$\Delta_r G_{500} = \Delta_r G_{500}^0 + R \cdot 500 \ln[1/(\tilde{p}_{O_2})^3] > 0.$$

Напомним, что

$$\Delta_r G_{500} = -2 \cdot 008 \cdot 020 - 8,31 \cdot 500 \cdot 3 \ln(\tilde{p}_{O_2}).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}\ln(\tilde{p}_{O_2}) &< -2 \cdot 008 \cdot 020 / (8,31 \cdot 500 \cdot 3); \\ \tilde{p}_{O_2} &< \exp(-161,1); \text{ отсюда } \tilde{p}_{O_2} \approx 10^{-70} \text{ атм}.\end{aligned}$$

Такое давление кислорода практически недостижимо.

Температуру, выше которой коррозия будет невозможна при стандартных состояниях компонентов, найдем из неравенства

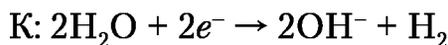
$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 > 0.$$

Из предыдущей задачи имеем $\Delta_r H_{298}^0 = -2 \cdot 282 \cdot 000 \text{ Дж}$; $\Delta_r S_{298}^0 = -547,96 \text{ Дж/К}$. Эти параметры соответствуют температурам $T > 2 \cdot 282 \cdot 000 / 547,96 > 4165 \text{ К}$.

Ответ. $\tilde{p}_{O_2} \approx 10^{-70} \text{ атм}$; $T > 4165 \text{ К}$.

№ 17.10 [C]. Напишите уравнения полуреакций, идущих на анодных и катодных участках алюминиевой пластины при опускании ее в деаэрированный раствор гидроксида калия. Напишите также суммарное уравнение процесса в ионно-молекулярной форме.

Решение. Процесс на катоде:

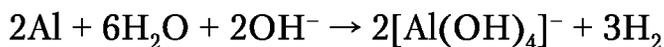


Процесс на аноде:

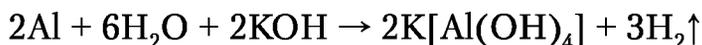


Общий процесс можно записать следующим образом.

Ионно-молекулярная форма уравнения:



Молекулярная форма уравнения:



№ 17.11 [D]. Возможна ли коррозия меди с поглощением кислорода в аэрированном растворе, в котором активность ионов Cu^{2+} равна 0,0001 моль/л, а среда нейтральна? Подтвердите ответ электрохимическим расчетом при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм, $T = 298$ К, $\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = +0,337$ В.

Решение. Электродный потенциал меди для указанных условий рассчитаем по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned}\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} &= \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + (0,059/Z) \cdot \lg C(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= 0,337 + (0,059/2) \cdot \lg(1 \cdot 10^{-4}) = 0,337 - 0,118 = 0,219 \text{ В.}\end{aligned}$$

Процесс идет с кислородной деполяризацией, следовательно, электродный потенциал кислорода составит

$$\varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,413 = 0,817 \text{ В.}$$

Коррозия идет, если $\Delta E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} > 0$.

В данном случае

$$\Delta E = \varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} - \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,817 - 0,219 = 0,598 \text{ В.}$$

Задачи для самостоятельного решения

№ 17.12 [B]. Определите температуру, выше или ниже которой невозможна газовая коррозия изделия из никеля под действием газообразного хлора при стандартных состояниях компонентов.

№ 17.13 [B]. Возможна ли газовая коррозия олова при стандартных условиях с образованием оксида олова(II) SnO ? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

№ 17.14 [B]. Возможна ли газовая коррозия хрома при стандартных условиях с образованием оксида хрома(III) Cr_2O_3 ? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

№ 17.15 [C]. Рассчитайте парциальное давление кислорода в газообразной среде, ниже которого невозможна газовая коррозия железа при стандартных условиях. Напишите уравнение коррозионного процесса.

№ 17.16 [C]. Рассчитайте парциальное давление кислорода в газообразной среде, ниже которого невозможна газовая коррозия свинца при стандартных условиях. Напишите уравнение коррозионного процесса.

№ 17.17 [C]. Определите температуру, выше или ниже которой невозможна газовая коррозия изделия из молибдена под действием газообразного хлора при стандартных состояниях компонентов. Приведите уравнение соответствующей реакции.

№ 17.18 [B]. Возможна ли газовая коррозия железа при стандартных условиях с образованием оксида железа(II) FeO ? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

№ 17.19 [С]. Рассчитайте парциальное давление кислорода в газообразной среде, ниже которого невозможна газовая коррозия магния при стандартных условиях. Напишите уравнение коррозионного процесса.

№ 17.20 [С]. Определите температуру, выше или ниже которой невозможна газовая коррозия изделия из титана под действием газообразного хлора при стандартных состояниях компонентов. Приведите уравнение соответствующей реакции.

№ 17.21 [D]. Действующие вулканы «черные курильщики» обнаружены в Карибском море на глубине 5000 м (рис. 17.2). На такой глубине морская вода содержит ничтожно мало растворенного кислорода. Вместе с тем вследствие выделения вулканических газов — сероводорода и углекислого газа — водная среда имеет кислотность до $\text{pH} \approx 3$. Для исследования вулканической деятельности предлагается установить на дне контейнер с научной аппаратурой. Аппаратура должна функционировать в течение длительного времени. В качестве возможных материалов для корпуса рассматриваются алюминий, титан, хром и железо. Какие из этих металлов могут противостоять коррозионному разрушению в указанных условиях работы? Какие другие металлы могут быть рекомендованы? Ответ обоснуйте.



Рис. 17.2. Извержение подводных вулканов в Каймановой впадине Карибского моря

Источник: www.latindex.ru/content/articles/5444

Глава 18

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

После усвоения материала главы 18 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач связь свободной энергии системы с электродвижущей силой (ЭДС) микро- и макрогальванопар;
- влияние среды, наличие газов и других веществ на коррозию;

уметь

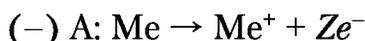
- учитывать при решении задач особенности механизмов электрохимической и электрической коррозии;
- по термодинамическим данным рассчитывать электродвижущую силу микро- и макрогальванопар;
- определять свободную энергию коррозионного процесса по потенциалам электродов;
- различать водородную и кислородную деполяризацию;
- рассчитывать термодинамическую устойчивость металлов;

владеть

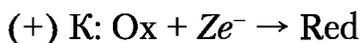
- методами расчета ЭДС;
 - методами определения свободной энергии системы;
 - понятиями анодного окисления и катодного восстановления участников коррозионного процесса;
 - методами расчета термодинамической устойчивости металлов в водной среде.
-

Основные понятия

Электрохимическая коррозия — результат действия макро- и микрогальванических пар в средах, проводящих электрический ток. При этом *на аноде происходит разрушение материала* вследствие отдачи электронов:



На катоде выделяются продукты коррозии, которые могут быть разными в зависимости от условий протекания процесса:



Здесь Ox — окисленная форма вещества, принимающего электроны в катодном процессе, а Red — его восстановленная форма. Это вещество в теории коррозии называется **деполяризатором**.

При контакте двух металлов *анодом становится металл с более отрицательным электродным потенциалом*. Он и подвергается коррозии. Если металл один, то на его поверхности (вследствие неоднородности и шероховатости) имеются энергетически различные точки. Выдающиеся микроучастки (*вершины*) становятся анодами, а более низкие участки (*низины*) — катодами.

Отдельно выделяется разновидность электрохимической коррозии, вызываемой действием блуждающих токов, — *электрическая коррозия*. Источниками блуждающих токов в земле могут быть любой электротранспорт или электроустановки, работающие на постоянном токе. Рельсы электротранспорта разрушаются в местах выхода тока в землю, а подземные металлические конструкции — в том месте, где электрический ток возвращается в проводящий металл. Указанные поврежденные места играют при электрохимической коррозии роль анодных участков.

При работе любого электрохимического устройства возникает явление, которое называется *поляризация электродов* — изменение потенциала электрода по сравнению с исходным (чаще всего сравнивают получившийся потенциал с равновесным). При поляризации катода его потенциал уменьшается, а при поляризации анода его потенциал увеличивается. Для уменьшения вредных последствий в состав гальванических электрохимических систем вводят специальные компоненты — деполяризаторы. Образование пузырьков газов водорода и кислорода на поверхности электрода или их отрыв от поверхности электрода носят название, соответственно, *водородная* и *кислородная деполяризация*.

Потенциалы катода при водородной и кислородной деполяризации ($\Phi_{(к.вод.д)}$ и $\Phi_{(к.кисл.д)}$ соответственно) при различных давлениях водорода в выделяющемся на катоде газе (\tilde{p}_{H_2}) и кислорода в окружающей среде (\tilde{p}_{O_2}) в общем случае имеют вид

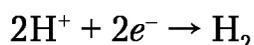
$$\begin{aligned}\Phi_{(к.вод.д)} &= -0,059pH - 0,0295 \cdot \lg \tilde{p}_{H_2}; \\ \Phi_{(к.кисл.д)} &= 1,229 - 0,059pH + 0,0147 \cdot \lg \tilde{p}_{O_2}\end{aligned}$$

(смысл появления символа « \sim », переводящего давление в безразмерную форму, см. в задаче 17.8).

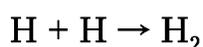
В расчетах коррозионных процессов, протекающих в стандартных и близких к ним условиях, слагаемыми, отражающими влияние давления водорода и кислорода, пренебрегают.

Все процессы электрохимической коррозии делятся на процессы с катодным контролем (лимитирующая стадия — *катодный процесс*) и процессы с анодным контролем (лимитирующая стадия — *анодный процесс*). При катодном контроле с кислородной поляризацией самая медленная стадия — это диффузия кислорода через слой электролита к металлической поверхности. Поэтому скорость коррозии увеличивается при перемешивании (концентрационная деполяризация).

При катодном процессе с водородной деполяризацией лимитирующей стадией является либо процесс разрядки катионов водорода



либо процесс рекомбинации получающихся атомов водорода в молекулы (химическая деполяризация)



Процесс водородной деполяризации замедляется при понижении температуры и при введении в состав металла таких добавок, как цинк, кадмий, свинец, повышающих *водородное перенапряжение*. К внешним факторам,

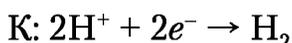
влияющим на скорость коррозионного процесса, можно отнести водородный показатель рН, температуру среды, состав и концентрацию растворов, наличие растворенного кислорода и возможность перемешивания раствора.

Примеры решения задач

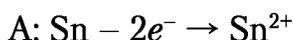
№ 18.1 [В] (учебник, № 18.4). Приведите примеры электрохимической коррозии металлов, протекающей с водородной и кислородной деполяризацией. Какие формальные признаки должны при этом соблюдаться?

Ответ. Водородная деполяризация имеет место при коррозии олова в кислом растворе с $\text{pH} < 7$.

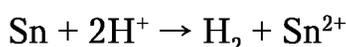
Процесс на катоде:



Процесс на аноде:



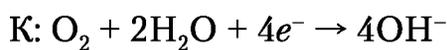
Общий процесс:



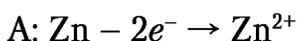
При этом наблюдаются растворение металла и выделение пузырьков газа — водорода.

Кислородная деполяризация происходит при коррозии цинкового изделия в щелочной среде.

Процесс на катоде:



Процесс на аноде:



Общий процесс:



В ходе коррозионного процесса происходят растворение металла, поглощение кислорода и образование белого труднорастворимого осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, однако в сильнощелочной среде этот осадок не образуется из-за образования комплексной соли:



№ 18.2 [А] (учебник, № 18.5). По каким основополагающим признакам металлы подразделяются на группы по термодинамической устойчивости в водных растворах?

Ответ. Прежде всего важен электродный потенциал $\varphi_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})}$ перехода металла в раствор в виде ионов. Чем меньше $\varphi_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})}$, тем легче данный металл корродирует.

Очень важную роль в электрохимической коррозии играют оксидные пленки на поверхности металла и образование при коррозии малорастворимых соединений. Например, несмотря на большой отрицательный электродный потенциал алюминия ($\varphi_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1,662 \text{ В}$), он не корродирует в воде из-за образования оксидной пленки Al_2O_3 .

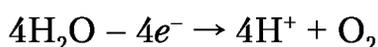
№ 18.3 [А] (учебник, № 18.6). Приведите диаграмму Пурбе для кислородного и водородного электродов и обозначьте в ней область химической устойчивости воды. Опишите процессы, протекающие при кислородной и водородной деполяризации.

Решение. Смотрите схему в учебнике на рис. 18.3. По ней можно предсказать возможность кислородной и водородной деполяризации, т.е. выделение или поглощение этих газов. В диаграмме Пурбе обозначены границы областей существования воды в средах с различными значениями рН.

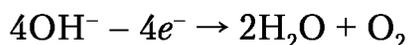
Для кислородного электрода зависимость потенциала от величины рН определяется соотношением

$$\varphi = 1,229 - 0,059\text{pH}.$$

При $\text{pH} < 7$ изменение потенциала $\varphi_{(4\text{H}_2\text{O}/4\text{H}^+, \text{O}_2)}$ соответствует процессу



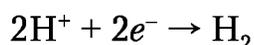
При $\text{pH} > 7$ изменение потенциала $\varphi_{(4\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2)}$ соответствует превращению



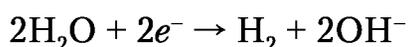
Для водородного электрода граница, соответствующая равновесию воды с водородом, определяется соотношением

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

При $\text{pH} < 7$ изменение потенциала $\varphi_{(2\text{H}^+/\text{H}_2)}$ соответствует процессу



При $\text{pH} > 7$ изменение потенциала $\varphi_{(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-)}$ соответствует превращению



№ 18.4 [В] (учебник, № 18.8). Назовите металлы, которые корродируют с поглощением кислорода при $\text{pH} = 7$, но не корродируют по этому типу в водном растворе с $\text{pH} = 10$. Подтвердите ответ электрохимическим расчетом.

Решение. Потенциал кислородного электрода в нейтральной среде равен

$$\varphi_{\text{pH}} = 7 - \varphi_{(4\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2)} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В}.$$

Потенциал при $\text{pH} = 10$ составляет величину

$$\varphi_{\text{pH}} = 10 - \varphi_{(4\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2)} = 1,23 - 0,059 \cdot 10 = 0,64 \text{ В}.$$

Ответ. Соответствовать указанным условиям будут те металлы, у которых потенциал электродного электрода меньше 0,817 В, но больше 0,64 В. Это серебро и ртуть.

№ 18.5 [С] (учебник, № 18.10). Возможна ли электрохимическая коррозия никеля в деаэрированном 0,01 М растворе хлороводородной кислоты, в котором активность Ni^{2+} равна $a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,001$ моль/л. Коэффициент активности иона H^+ равен $f = 0,9$. Подтвердите ответ электрохимическим расчетом.

Решение. Определим электродный потенциал никеля, рассматривая его в качестве разрушающегося электрода — анода. Стандартный электродный потенциал никеля равен $\varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 = -0,234 \text{ В}$. Для расчета нестандартного

потенциала тех областей на поверхности металла, где происходят анодные процессы (раствор в этих областях называют анолитом), используем уравнение Нернста:

$$\varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = \varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Ni}^{2+}} = -0,234 - (0,059/2) \cdot 3 = -0,3225 \text{ В.}$$

Рассчитаем потенциал катодного процесса — выделение водорода из кислоты. С учетом того, что разбавленная соляная кислота является сильным электролитом и диссоциирует полностью, активность ионов водорода составит

$$a_{\text{H}^+} = \gamma \cdot f C_{\text{HCl}} = 0,9 \cdot 0,01 = 0,009 \text{ моль/л.}$$

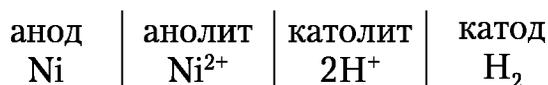
Тогда величину рН в тех областях, где на поверхности металла будут протекать катодные процессы (раствор в этих областях называют католитом), найдем из определения величины рН:

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+}) = -\lg(9 \cdot 10^{-3}) = 3 - 0,95 = 2,05.$$

Величину катодного потенциала найдем из уравнения

$$\varphi_{(2\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,059 \text{pH} = -0,121 \text{ В.}$$

Тогда для каждого микрогальванического элемента, который возникнет на поверхности металла, можно написать следующую электрохимическую схему:



Представленная схема будет работоспособной, если у этого гальванического элемента окажется положительной электродвижущая сила (ЭДС) ΔE :

$$\Delta E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{(2\text{H}^+/\text{H}_2)} - \varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} > 0.$$

При подстановке потенциалов катода и анода получаем

$$\Delta E = -0,121 - (-0,3225) = 0,2015 \text{ В.}$$

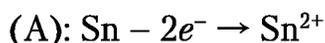
Ответ. Величина ЭДС положительна, следовательно, коррозия возможна, так как работает коррозионный гальванический элемент.

№ 18.6 [С] (учебник, № 18.11). Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет корродировать в нейтральной азрированной среде? Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса коррозии.

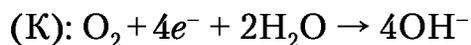
Решение. Стандартные электродные потенциалы металлов составят

$$\varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 = -0,135 \text{ В; } \varphi_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 = +0,799 \text{ В.}$$

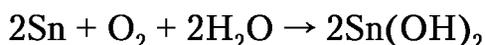
Анодом является олово, так как его электродный потенциал более отрицателен. Реакция на аноде — разрушение металла. Анодная полуреакция протекает по уравнению



На катоде, которым является серебро, происходит кислородная деполяризация — процесс поглощения кислорода. В нейтральной азрированной среде катодная полуреакция протекает по уравнению

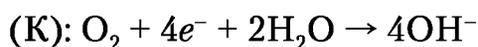


Суммируя анодную и катодную полуреакции с учетом электронного баланса, получим суммарное уравнение процесса коррозии олова:



№ 18.7 [В] (учебник, № 18.12). Подтвердите электрохимическим расчетом, почему в нейтральной влажной атмосфере цинк корродирует, а золото — нет. $\varphi_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = -0,763$ В; $\varphi_{(\text{Au}^{3+}/\text{Au})}^0 = 1,498$ В. Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса коррозии цинка.

Решение. В нейтральной влажной атмосферной среде процесс коррозии протекает с кислородной деполяризацией. Катодная полуреакция протекает по уравнению



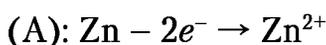
Потенциал катода в этом случае рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

При $\text{pH} = 7$ рассчитанное значение составит $\varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,413 = 0,817$ В.

Следовательно, потенциал катода больше потенциала цинка, но меньше потенциала золота, и цинк будет корродировать, а золото — нет.

Анодная полуреакция окисления цинка будет протекать по уравнению



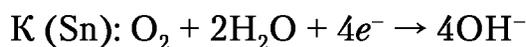
Суммируя анодную и катодную полуреакции с учетом электронного баланса, получим суммарное уравнение процесса коррозии цинка:



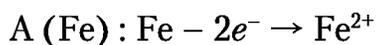
№ 18.8 [С] (учебник, № 18.13). Как во влажном воздухе происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при разрушении покрытия? Напишите уравнения анодной и катодной реакций и суммарного процесса для каждого случая.

Решение. Для гальванопары луженого железа имеем: потенциал железа $\varphi_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^0 = -0,44$ В, потенциал олова $\varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 = -0,136$ В.

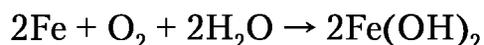
Катодом, имеющим менее отрицательный потенциал, является олово. На нем происходит поглощение кислорода:



Анодом является железо, которое и будет разрушаться:



Суммарный процесс описывается уравнением

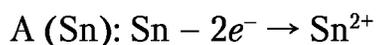


В случае луженой меди ($\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = +0,337$ В) анодом служит олово с потенциалом $\varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 = -0,136$ В.

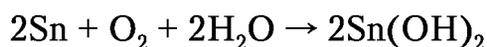
На медном катоде происходит поглощение кислорода:



Анодом является олово, которое и будет разрушаться:

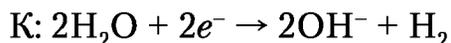


Суммарный процесс описывается уравнением



№ 18.9 [В] (учебник, № 18.14). Кадмий корродирует в деаэрированной воде при температуре 298 К с образованием $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций.

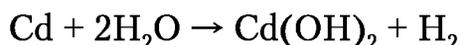
Решение. Процесс на катоде в отсутствие кислорода:



Процесс на аноде окисления кадмия:

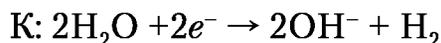


Суммарный процесс:



№ 18.10 [А] (учебник, № 18.15). Напишите уравнения полуреакций, идущих на анодных и катодных участках алюминиевой пластины при опускании ее в деаэрированный раствор гидроксида калия. Напишите также суммарное уравнение процесса в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

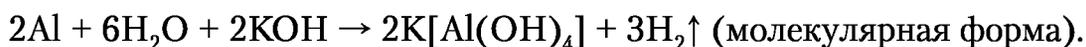
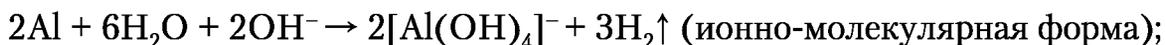
Решение. Процесс на катоде в отсутствие кислорода:



Процесс на аноде окисления алюминия:



Суммарный процесс:



№ 18.11 [А] (учебник, № 18.16). Возможна ли коррозия меди с поглощением кислорода в аэрированном растворе, в котором активность ионов Cu^{2+} равна 0,0001 моль/л, а среда нейтральна? Подтвердите ответ электрохимическим расчетом, если $\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = 0,337 \text{ В}$.

Решение. Электродный потенциал меди рассчитаем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + (0,059/2)\lg(1 \cdot 10^{-4}) = 0,337 - 0,118 = 0,219 \text{ В.}$$

Так как процесс идет с кислородной депольризацией, электродный потенциал кислорода составит

$$\varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,413 = 0,817 \text{ В.}$$

Коррозия возможна, если $\Delta E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} > 0$.

В данном случае

$$\Delta E = \varphi_{(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} - \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,817 - 0,219 = +0,598 \text{ В.}$$

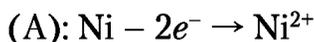
Ответ. Коррозия возможна.

№ 18.12 [В] (учебник, № 18.17). Определите, будет ли никель корродировать при температуре 298 К в деаэрированном водном растворе (рН = 8,5)

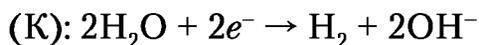
с выделением водорода и образованием гидроксида. Рассчитайте ЭДС коррозионного гальванического элемента.

Решение. Стандартный электродный потенциал никеля равен $\varphi_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 = -0,250 \text{ В}$.

Анодный процесс в случае возникновения коррозии:



Катодный процесс при отсутствии кислорода в растворе:



Электродный потенциал этого процесса $\varphi_{(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-)} = -0,059 \text{ рН} = -0,502 \text{ В}$.

В данном случае $\varphi_a = -0,250 \text{ В} > \varphi_k = -0,502 \text{ В}$, и коррозия не пойдет.

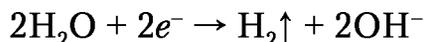
№ 18.13 [С] (учебник, № 18.18). Алюминий находится в контакте с оловом. Какой из металлов будет корродировать в деаэрированном растворе с $\text{рН} = 10$? Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов. Рассчитайте ЭДС коррозионного гальванического элемента и $\Delta_r G$ коррозионного процесса, приняв активность каждого металла равной $a_{\text{Me}^{n+}} = 0,001$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение Нернста для потенциалов алюминия и олова:

$$\varphi_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = \varphi_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})}^0 + 0,0593 \lg 10^{-3} = -1,729 \text{ В};$$

$$\varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = \varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^0 + 0,0593 \lg 10^{-3} = -0,1021 \text{ В}.$$

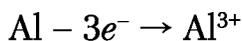
Поскольку потенциал олова больше, оно будет катодом, на котором протекает процесс *водородной деполяризации*, сопровождающейся выделением водорода:



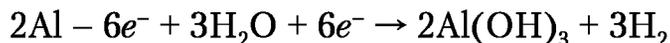
Потенциал катода при $\text{рН} = 10$ составляет

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

Процесс на аноде — переход алюминия в раствор:



Суммарный процесс, учитывающий и материальный, и электронный баланс (по правилам сложения полуреакций окислительно-восстановительных реакций), описывается уравнением



Из полученного уравнения очевидно, что число электронов, обеспечивающих протекание этого процесса (n), равно шести.

ЭДС коррозионного гальванического элемента составит

$$\Delta E = \varphi_k - \varphi_a = -0,59 + 1,729 = 2,319 \text{ В}.$$

$\Delta_r G$ коррозионного процесса равно

$$\Delta_r G = -nFE = -6 \cdot 96\,500 \cdot 2,319 = -8\,056\,206 \text{ Дж} = -8056,2 \text{ кДж}.$$

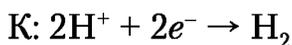
№ 18.14 [В]. Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса коррозии железа в кислотной и щелочной средах. Укажите водородную и кислородную деполяризацию.

Решение. Железо корродирует в обоих случаях, хотя в щелочной среде скорость коррозии будет значительно меньше. Анодная полуреакция описывается в обоих случаях одинаковым уравнением

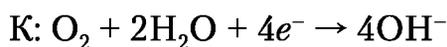


Катодная полуреакция будет различной в зависимости от кислотности среды.

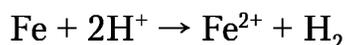
Кислотная среда (водородная деполяризация):



Щелочная среда (кислородная деполяризация):



Суммарный процесс при водородной деполяризации описывается уравнением



Суммарное процесс при кислородной деполяризации описывается уравнением



Задачи для самостоятельного решения

№ 18.15 [А]. Что такое селективная или избирательная коррозия? Приведите пример такой коррозии.

№ 18.16 [А]. Определите электродный потенциал металлов, корродирующих в деаэрированной среде. Рассчитайте ЭДС и изменение стандартной энергии Гиббса.

Вариант	Металл	$a(\text{Me}^{n+})$, моль/л	$\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$, В	pH
1	Fe	0,0010	-0,440	5
2	Zn	0,0015	-0,763	8
3	Al	0,0020	-1,662	11
4	Sn	0,0012	-0,136	4
5	Pb	0,0001	-0,126	6
6	Cu	0,0015	+0,337	2
7	Ni	0,0013	-0,250	3
8	Mn	0,005	-1,180	6
9	Co	0,002	-0,277	2
10	Ag	0,0009	+0,799	7

№ 18.17 [С]. Возможна ли коррозия серебра с поглощением кислорода в аэрированном растворе, в котором активность ионов металла равна 0,0001 моль/л, а среда нейтральна? Подтвердите ответ электрохимическим расчетом при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм, $T = 298$ К.

№ 18.18 [С]. Напишите уравнения полуреакций соответствующих коррозии процессов, идущих на анодных и катодных участках цинковой пластины при опускании ее в деаэрированный раствор гидроксида калия. Напишите также суммарное уравнение процесса в ионно-молекулярной форме. Рассчитайте величину ЭДС и изменение энергии Гиббса для стандартных условий.

№ 18.19 [С]. Определите, будет ли титан корродировать при температуре 298 К в деаэрированном водном растворе ($\text{pH} = 8,5$) с образованием гидроксида. Рассчитайте ЭДС коррозионного гальванического элемента и изменение энергии Гиббса.

№ 18.20 [В]. Приведите примеры электрохимической коррозии металлов, протекающей с водородной и кислородной деполяризацией в аэрированном и деаэрированном растворах в кислой и нейтральной средах.

№ 18.21 [С]. Подтвердите электрохимическим расчетом, почему в нейтральной влажной атмосфере серебро корродирует, а золото — нет. Сравните величины изменений энергии Гиббса для обоих процессов.

№ 18.22 [В]. Напишите уравнения анодного или катодного процесса, происходящего при нарушении сплошности стального покрытия ($\varphi_{(\text{Fe}^{n+}/\text{Fe})}^0 = -0,440 \text{ В}$) при коррозии в морской воде ($\text{pH} = 7$). Рассчитайте ЭДС, а также изменение энергии Гиббса.

Вариант	Металл	$a_{\text{Me}^{n+}}$, МОЛЬ/Л	$\varphi_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})}$, В
1	Ag	0,0009	+0,799
2	Zn	0,0015	-0,763
3	Al	0,0020	-1,662
4	Sn	0,0012	-0,136
5	Pb	0,0001	-0,126
6	Cu	0,0015	+0,337
7	Ni	0,0013	-0,250

№ 18.23 [D]. Укажите, в какую среду (pH , влажность, содержание кислорода) должна была бы попасть утерянная монета (рис. 18.1) времен Луи Наполеона (см. задачу 9.13), чтобы не подвергнуться коррозии и сохраниться до наших дней? При расчетах учесть, что примесь калия препятствует образованию на поверхности монеты оксида алюминия в нерастворимой форме и продуктами коррозии являются растворимые в воде алюминаты калия.



Рис. 18.1. Алюминиевая монета номиналом 5 франков 1867 г.

Источник: http://ru.coinspedia.org/moneta/5_Frank_1867_g_Vtoraya_frantsuzskaya_imperiya_Napoleon_III_Bonapart/2938

Глава 19

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

После усвоения материала главы 19 студент должен:

знать

- защитные свойства оксидных пленок;
- способы легирования металлов;
- электрохимические способы защиты от коррозии;
- различия катодного покрытия, катодной и протекторной защиты;

уметь

- подобрать наиболее рациональный способ защиты для данного типа изделия;
- использовать методы рационального конструирования;
- применять ингибиторы коррозии;
- использовать определенный вид покрытия поверхности защищаемого изделия;
- использовать электрохимические способы защиты от коррозии;

владеть

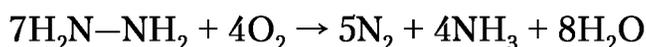
- способами обработки коррозионной среды;
 - теоретическими основами электрохимической защиты металлов от коррозии.
-

Основные понятия

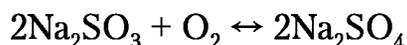
Имеются три основных направления борьбы с коррозией.

1. *Изменение коррозионной среды* для уменьшения скорости коррозионных процессов. Направление защиты от коррозии посредством воздействия на среду может быть представлено двумя методами — обработка коррозионной среды и ингибирование.

Обработка среды — это удаление из нее коррозионных агентов. Обычно это обескислороживание (электрохимическое и химическое). Из воды удаляют растворенные в ней газы путем кипячения. Химическое обескислороживание обычно проводят после термической деаэрации для связывания остатков кислорода. Например:



или



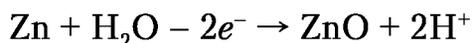
Электрохимическое обескислороживание проводят в аппаратах с железоалюминиевыми электродами:



Ингибирование — введение в среду специальных химических агентов, которые адсорбируются на поверхности изделия и уменьшают скорость коррозии:



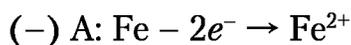
2. *Покрывание поверхности металлов.* Один из основных способов такой защиты — создание анодного защитного покрытия на металле. В основе данного способа лежит анодная поляризация. В этом случае электродный потенциал защищаемого металла смещают в положительную сторону до значений, соответствующих положительному полюсу внешнего источника тока. Анодная защита используется для тех металлов и сплавов, которые легко пассивируются при анодной поляризации. Например:



3. *Электрохимические способы защиты от коррозии.* Один из наиболее широко распространенных методов такой защиты — *протекторная защита*. К конструкции присоединяются специальные элементы из сплавов более активных металлов, чем защищаемый металл. В гальванической паре с защищаемым металлом они выполняют роль анода и разрушаются под действием коррозионной среды (жертвенные аноды).

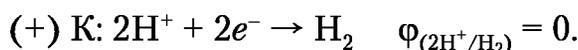
Основные конструкционные материалы на сегодня — железо и сплавы на его основе. Рассмотрим анодную и катодную полуреакции, а также суммарный процесс коррозии железа как в кислой, так и в щелочной средах.

Если ситуация такова, что анодом служит железо или сплав на его основе, то *анодная полуреакция* описывается простым уравнением



Катодная полуреакция различается и зависит от условий протекания процесса.

1) Анаэробный процесс (деаэрированная среда) в кислой среде ($\text{pH} < 7$) представляет собой водородную деполяризацию с участием катионов водорода:



2) Анаэробный процесс (деаэрированная среда) в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) представляет собой водородную деполяризацию с участием молекул воды:



3) В кислой аэрированной среде ($\text{pH} < 7$) происходит кислородная деполяризация, сопровождающаяся поглощением кислорода и образованием молекул воды:



4) В щелочной или нейтральной насыщенной кислородом воздуха среде ($\text{pH} \geq 7$) кислородная деполяризация приводит к образованию гидроксильных ионов и усилению щелочности среды:



Примеры решения задач

№ 19.1 [В] (учебник, № 19.1). Приведите примеры рационального конструирования изделий при защите металлов от коррозии.

Ответ. Рациональное конструирование изделий должно учитывать как функциональное предназначение изделия, так и условия его эксплуатации. Воздействовать на коррозию можно по трем направлениям: изменение окружающей среды, модификация свойств металла, обработка поверхности металла.

Пример 1. Для увеличения срока службы труб в системах обратного водоснабжения проводят химическое и термическое обескислороживание воды — *изменение окружающей среды*, контактирующей с металлом.

Пример 2. Кутубская железная колонна в Дели. Она не ржавеет, поскольку металлическое железо, из которого она сделана, практически не содержит примесей, т.е. металл очень чистый, не возникают гальванические пары — *модификация свойств металла*.

Пример 3. Покраска металлических изделий — *обработка поверхности металла*.

№ 19.2 [А] (учебник, № 19.4). При каких значениях фактора Пиллинга — Бедворса оксидные пленки на металлах обладают максимальными защитными свойствами?

Ответ. В 1923 г. Н. Б. Пиллинг и Р. Е. Бедворс предложили *критерий сплошности* α оксидных пленок, способных защитить металл от химической коррозии:

$$\alpha = V_{\text{окс}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (M_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{окс}}).$$

Оксидные пленки на металлах обладают максимальными защитными свойствами при значении фактора Пиллинга — Бедворса в интервале значений величины коэффициента $1 \leq \alpha \leq 2,5$.

№ 19.3 [А] (учебник, № 19.5). Какие основные легирующие металлы используются в производстве нержавеющей сталей?

Ответ. Основными легирующими металлами в производстве нержавеющей сталей являются хром, никель, молибден и титан. Кроме этих металлов в небольших количествах добавляют еще медь, ниобий, вольфрам, алюминий.

№ 19.4 [В] (учебник, № 19.6). На чем основано противокоррозионное действие легирующих добавок?

Ответ. Легирующие добавки улучшают характеристики металлических изделий. Хром и никель способствуют пассивации нержавеющей сталей. Легирование молибденом повышает устойчивость нержавеющей стали к образованию питтинга, а легирование алюминием снижает опасность водородного охрупчивания.

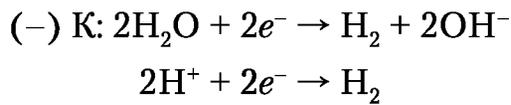
№ 19.5 [В] (учебник, № 19.7). Перечислите основные виды электрохимической защиты металлов от коррозии, их принцип действия и особенности применения.

Ответ. Электрохимические способы защиты от коррозии делятся на катодную, протекторную и анодную защиту.

Катодная защита имеет место, когда защищаемая конструкция присоединяется к катоду внешнего источника тока, а в качестве анода используется специальный электрод из плохо растворимого материала (например, графит). На катоде происходит восстановление кислорода в аэрированных средах:



или водорода в нейтральных и кислых средах:



На аноде окисляются гидроксид-анионы:



Часто катодной защитой называют полное покрытие поверхности одного металла другим (менее активным), например луженое железо (железо покрыто оловом).

Протекторная защита представляет собой присоединение к защищаемой конструкции элементов из активных металлов или их сплавов. Основными материалами протекторов являются сплавы на основе цинка, алюминия и магния.

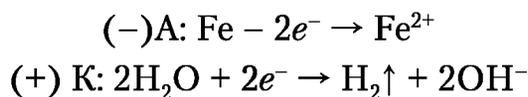
При анодной защите защищаемая конструкция подключается к аноду. Потенциал анода подбирается таким образом, чтобы вызвать пассивацию поверхности защищаемого изделия. Обычно область защитных потенциалов лежит на 0,3–1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии.

Часто анодной защитой называют сплошное покрытие поверхности одного металла другим (более активным), например оцинкованное железо.

№ 19.6 [В] (учебник, № 19.11). Дайте определение катодного защитного покрытия на металле. Приведите примеры катодных защитных покрытий на железе.

Ответ. Наносимое покрытие состоит из менее активного металла, чем защищаемый металл в изделии. Смысл защиты состоит в том, что и оксидная пленка, и сам защитный металл более стойки к воздействию коррозионной среды. В случае нарушения защитного покрытия растворяется защищаемый металл.

Пример — луженое железо ($\varphi_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,440 \text{ В}$), Sn ($\varphi_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,136 \text{ В}$). При нарушении покрытия протекают следующие процессы:



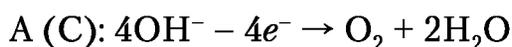
Теоретически катодами для железа могут служить все металлы, имеющие электродный потенциал больше, чем у железа: Cr, Co, Ni и т.д.

№ 19.7 [С] (учебник, № 19.14). Наложением потенциалом с использованием графитового анода защищают медную конструкцию в нейтральной токопроводящей азрированной среде. Напишите уравнение анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса.

Решение. На катоде, которым является защищаемая медная конструкция, протекает реакция



На графитовом нерастворимом аноде идет процесс восстановления кислорода:



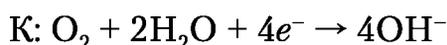
Графитовый анод — это нерастворимый анод, так как он не изменяется в процессе коррозии.

№ 19.8 [А] (учебник, № 19.15). В чем заключается сущность протекторной защиты (с жертвенным анодом) металлов?

Ответ. К защищаемому изделию присоединяются элементы из активных металлов или их сплавов. Они в гальванической паре с защищаемым изделием выполняют роль анода и разрушаются под действием условий окружающей среды (жертвенные электроды).

№ 19.9 [С] (учебник, № 19.18). Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса коррозии железного изделия при нарушении цельности покрытия: а) во влажном воздухе; б) в растворе хлороводородной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

Решение. а) Во влажном воздухе получаем следующие уравнения:

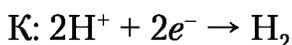
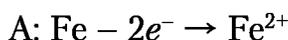


Суммарный процесс:

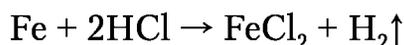


В итоге образуется гидроксид железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

б) В растворе хлороводородной кислоты получаем следующие уравнения:



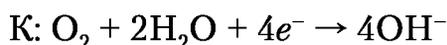
Суммарный процесс:



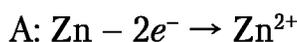
В итоге образуется газообразный продукт — водород H_2 .

№ 19.10 [В] (учебник, № 19.19). Какие металлы могут служить протекторами при защите железа от коррозии в нейтральном аэрированном водном растворе? Ответ обоснуйте.

Решение. На железном катоде происходит поглощение кислорода:



Протекторами по отношению к железу могут служить те металлы, которые имеют электродный потенциал меньше, чем у железа, потенциал которого $\varphi_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^0 = -0,44 \text{ В}$, например цинк ($\varphi_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = -0,763 \text{ В}$) или хром ($\varphi_{(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})}^0 = -0,744 \text{ В}$):



При образовании гальванической пары с железом эти металлы являются анодами и будут корродировать (жертвенный анод).

№ 19.11 [С] (учебник, № 19.20). Напишите уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарного процесса при катодной защите металлического корпуса судна.

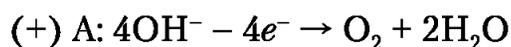
Решение. Считаем, что корпус судна сделан из железа. При катодной защите защищаемый корпус судна присоединяется к катоду внешнего источ-

ника тока, а в качестве анода используют специальный электрод из плохо растворимого материала, например платино-ниобиевые аноды (см. рисунок на форзаце учебника). Для защиты корпусов судов часто применяют изоляционные основы для пластин катодной защиты из высокопрочного стеклопластика.

На катоде происходит восстановление кислорода:



На аноде окисляются гидроксид-анионы:



Задачи для самостоятельного решения

№ 19.12 [А]. «Золоченые» купола вновь строящихся и реставрированных церквей выглядят гораздо более привлекательными, когда их поверхность покрыта не настоящим и не сусальным золотом, а соединением одного из переходных *d*-металлов (рис. 19.1).

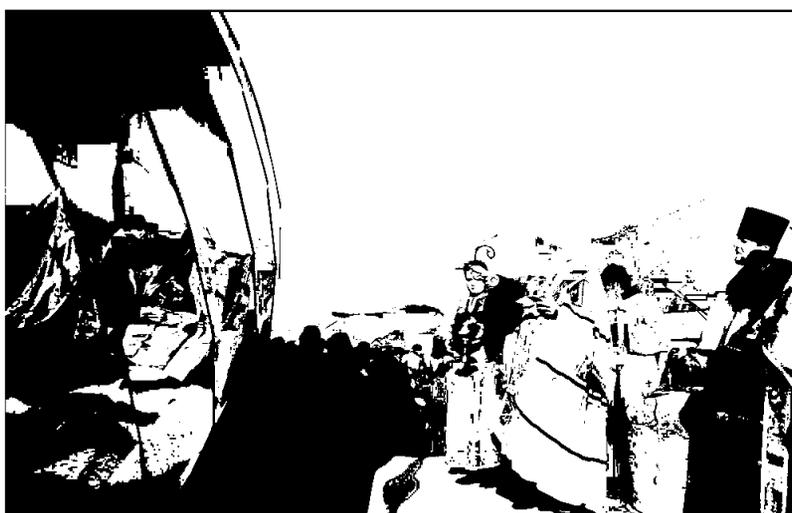


Рис. 19.1. Освящение купола строящегося храма, золочение которого произведено нанесением на поверхность купола не настоящего и не сусального золота, а соединения переходного металла

Источник: <http://salkon-msk.ru/products/2012-09-24/novost-2>

Найдите в учебнике соответствующий раздел и объясните, почему это химическое вещество имеет сегодня преимущественное использование при современном строительстве и реставрации храмов.

№ 19.13 [С]. В соответствии с пленочной теорией пассивации железа в концентрированной азотной кислоте защита металла осуществляется пленкой оксида FeO толщиной до 5 нм. По какой химической схеме образуется этот оксид и какое его количество защищает стандартную четырехосную цистерну модели 15-1024 (рис. 19.2) для перевозки крепкой азотной кислоты?

Для расчетов принять, что цистерна имеет цилиндрическую форму и ее объем равен 34,3 м³ при длине 10 м. Водород, выделившийся при образовании защитной пленки FeO, опасности образования гремучей смеси (смесь водорода с кислородом воздуха) в цистерне не представляет, так как не переходит в газовую фазу.



Рис. 19.2. Цистерна модели 15-1024 для перевозки азотной кислоты

Источник: <http://scaletrainsclub.com/board/viewtopic.php?f=46&t=2494&start=10>

Атомарный водород полностью рекомбинирует до молекулярного, а растворимость молекулярного водорода в кислоте равна 2 мл на 100 г кислоты.

№ 19.14 [С]. По каким основополагающим признакам металлы подразделяются на группы по термодинамической устойчивости в водных растворах?

№ 19.15 [В]. Для приведенных ниже пар металлов укажите, который из них будет протектором. Напишите уравнения анодных и катодных процессов в аэрированной и деаэрированной средах с указанным значением рН. Рассчитайте значения ЭДС и величину энергии Гиббса.

Вариант	Коррозионная пара	Величина рН	$\Phi_{(Me^{Z^+}^{(1)}/Me^{(1)})}^0$ В	$\Phi_{(Me^{Z^+}^{(2)}/Me^{(2)})}^0$ В
1	Fe—Zn	8,0	-0,440	-0,763
2	Fe—Sn	5,0	-0,440	-0,136
3	Fe—Cu	2,0	-0,440	+0,337
4	Ni—Sn	7,0	-0,250	-0,136
5	Au—Cu	5,0	+1,498	+0,337
6	Pb—Cr	10,0	-0,126	-0,744
7	Au—Ag	7,0	+1,498	+0,799
8	Zn—Sn	4,0	-0,763	-0,136
9	Al—Mg	11,0	-1,662	-2,363
10	Al—Cu	1,0	-1,662	+0,337

№ 19.16 [D]. Цинк как металл более активный, чем железо, должен корродировать быстрее, чем само железо. Почему в таком случае его наносят на поверхность защищаемого изделия, а не увеличивают толщину стенки самого железного изделия? И почему в качестве анодного покрытия для изделий из железа используется именно цинк, а не более распространенный в природе кальций?

Раздел V

**ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**



Глава 20

УГЛЕРОД И ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

После усвоения материала главы 20 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач теорию строения органических соединений А. М. Бутлерова;
- характеристики основных классов углеводов;
- функциональные группы кислородсодержащих и азотсодержащих производных углеводов;
- характерные реакции на функциональные группы соединений;

уметь

- объяснить тип гибридизации атома углерода;
- записывать схемы реакций постепенного окисления и быстрого горения органических соединений;
- написать реакции на основные свойства предельных и непредельных углеводов;

владеть

- основными понятиями теории А. М. Бутлерова о строении органических соединений;
 - представлениями о классах органических соединений и об их характерных отличиях;
 - основными представлениями о свойствах органических соединений;
 - методами определения присутствия того или иного класса органических соединений.
-

Основные понятия

Научная химия органических молекул началась после появления теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. В 1861 г. докладом «О химическом строении веществ» А. М. Бутлеров известил мир о создании теории, а затем подтвердил свои теоретические взгляды синтезом *трет*-бутилового спирта. Ученый доказал наличие предсказанной в теории изомерии углеводов.

Термин *химическое строение*, введенный А. М. Бутлеровым, проявился задолго до открытия электрона (1895—1897), после которого стала понятна природа сил, осуществляющих связь между атомами. Первое же положение теории Бутлерова, утверждавшее четырехвалентность углерода в органических соединениях, позволило создать классификацию углеводородных молекул. Стало возможным выразить строение молекул *структурной формулой*, в которой химические связи между атомами изображались черточками. Равноценность всех четырех связей атома углерода в предельных соедине-

ниях — алканах и равноценность валентностей одинаковой кратности в ненасыщенных углеводородах, постулированные Бутлеровым, нашли свое теоретическое обоснование лишь в 1932 г. с появлением понятия гибридизации электронных орбиталей.

Химическое взаимодействие органических веществ, как и неорганических, происходит путем разрыва одних связей и возникновения других. Однако в отличие от взаимодействия неорганических молекул типы реакций органических веществ классифицируются:

- по типу разрыва химических связей;
- по виду образующихся частиц.

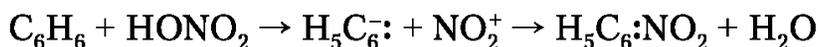
Классификация органических реакций по типу *разрыва химических связей*:

- S* — замещение (*substitution*);
- A* — присоединение (*addition*);
- E* — отщепление (*elimination*).

Классификация органических реакций *по виду образующихся частиц*:

- E* — электрофил (*electrophile*);
- N* — нуклеофил (*nucleophile*);
- R* — радикал (*radical*).

Например, реакцию нитрования бензола, в которой электрофильная группа NO_2^+ относительно легко замещает атом водорода в бензоле:



следует отнести к типу S_E — *электрофильное замещение*.

Взаимное влияние атомов и групп атомов, введенное А. М. Бутлеровым в свою теорию, передается через состояние электронов, входящих в разрушаемые и вновь образующиеся связи. Это называется *электронными эффектами* и по существу представляет собой изменение электронной плотности в реагирующих частицах.

Электронные эффекты приводят к перераспределению электрических зарядов на отдельных атомах и меняют реакционную способность вещества. Основной вклад в электронные эффекты вносят гибридизация атомных орбиталей углерода и влияние заместителей, появляющихся на месте атомов водорода. В результате гибридизации меняется электроотрицательность атомов углерода. Она наименьшая у атомов в состоянии sp^3 -гибридизации и наибольшая — при sp -гибридизации.

Основой классификации всех органических соединений являются углеводороды. Другие органические соединения считаются производными углеводородов, получающимися путем введения в состав молекул углеводородов функциональных групп. При построении классификации органических соединений во внимание принимаются *углеродный скелет* и наличие тех или иных *функциональных групп*.



Александр Михайлович Бутлеров (1828–1886). Памятник в Казани

Источник: <http://inkazan.ru/wp-content/uploads/2012/04/DSC09763.jpg>

Примеры решения задач

№ 20.1 [С] (учебник, № 20.1). Дайте свое определение понятиям «органическая химия» и «органические соединения».

Ответ. Варианты ответа зависят от тех критериев, которые используются при формировании понятий. Если, например, таким критерием является состав вещества, то ответ может быть следующим: *органическая химия* — это химия соединений углерода или это химия углеводородов и их производных; *органические соединения* обязательно имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, соединенных ковалентными связями. Основой для анализа свойств органических соединений служит теория химического строения А. М. Бутлерова. Если же в качестве критерия использовать причастность соединений к жизнедеятельности биологических объектов, то такие соединения углерода, как алмаз и графен, окажутся вне интересов такой органической химии.

№ 20.2 [В] (учебник, № 20.3). Объясните с позиций современной теории химической связи валентное состояние атома углерода в алканах, алкенах, алкинах.

Ответ. В алканах атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии. Имеются только одинарные связи.

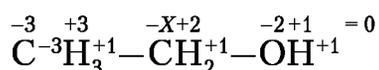
В алкенах имеется хотя бы одна двойная связь, т.е. появляются π -связи. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

В алкинах имеются хотя бы одна тройная связь и по крайней мере две p -связи. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации.

№ 20.3 [В] (учебник, № 20.4). Определите степень окисления атома углерода в алифатическом углеводороде метане и в кислородсодержащих производных: спирте, альдегиде, кислоте.

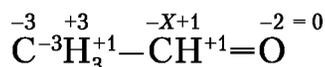
Решение. Степень окисления атома водорода +1. Четыре атома водорода дают в сумме степень окисления +4. Молекула метана CH_4 является электронейтральной, следовательно, степень окисления атома углерода –4.

В спиртах имеем



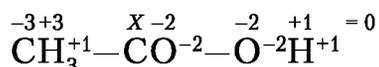
Степень окисления атома С, связанного с группой –ОН, в спиртах (кроме метанола CH_3OH) равна $X = -1$.

В альдегидах (кроме формальдегида) имеем



Степень окисления атомов углерода, входящих в состав альдегидных групп, составляет величину $X = +1$.

В кислотах имеем

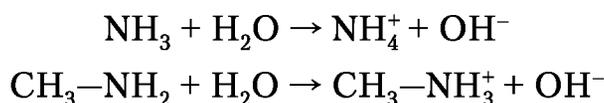


В кислотах, кроме $HCOOH$, степень окисления атома карбоксильной группы $X = +3$.

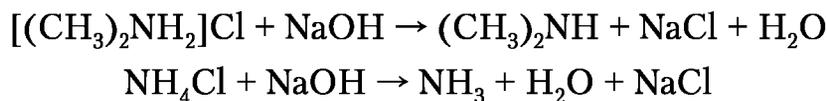
№ 20.4 [В] (учебник, № 20.5). Подтвердите реакциями сходство аминов с аммиаком.

Решение. Атом азота в аминах, так же как и в аммиаке, находится в sp^3 -гибридном состоянии.

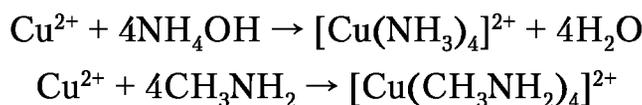
1. Водные растворы и аммиака, и аминов имеют щелочную реакцию:



2. Щелочи как более сильные основания вытесняют амины и аммиак из их солей:

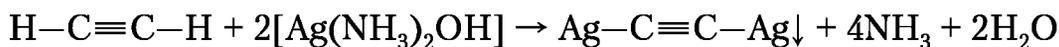


3. Для аминов, так же как и для аммиака, характерны реакции комплексообразования:



№ 20.5 [А] (учебник, № 20.7). При помощи какого реагента можно отличить ацетилен от этилена: KMnO_4 , Br_2 , Ag_2O ?

Решение. Ацетилен дает характерную реакцию с аммиачным раствором серебра. Это качественная реакция на концевую тройную связь:



Ответ. Выпадает осадок ацетиленида серебра.

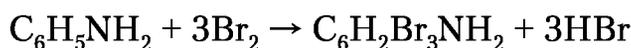
№ 20.6 [С] (учебник, № 20.8). При помощи какого из приведенных ниже веществ можно выделить анилин из его смеси с бензолом и фенолом: NaOH , HCl , Br_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

Решение. В указанном составе раствора — анилин, бензол, фенол — качественную реакцию с бромной водой дают два вещества.

1. Фенол с бромом образует 1,3,5-трибромфенол $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$:

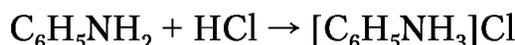


2. Анилин с бромом образует 1,3,5-триброманилин $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2$:



В обоих случаях выпадают белые осадки.

Однако анилин в силу своего амфотерного характера, взаимодействуя с соляной кислотой, дает солянокислый анилин:



Продукт в виде белого вещества выделяется из раствора. Именно такая форма анилина является его обычной товарной формой твердого вещества.

№ 20.7 [С] (учебник, № 20.10). При пропускании смеси этана и ацетилена через раствор брома масса склянки с бромной водой увеличилась на 1,3 г, а при полном сгорании того же количества смеси углеводородов выделилось 14 л CO_2 . Каков объем исходной смеси газов при н.у.?

Решение. Реакция этана C_2H_6 с Br_2 не идет, поэтому увеличение веса склянки происходит за счет присоединения брома молекулой ацетилена:



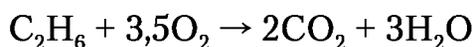
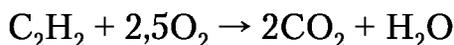
Число молей вещества Br_2 , молярная масса которого $M(\text{Br}_2) = 160$ г/моль, составляет

$$\nu(\text{Br}_2) = m/M = 1,3/160 = 0,008125 \text{ моля.}$$

По уравнению реакции с таким количеством брома прореагировало вдвое меньшее количество ацетилен:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \nu(\text{Br}_2)/2 = 0,008125/2 = 0,0041 \text{ моля.}$$

Реакции горения:



По уравнению реакции горения из ацетилен получили вдвое большее количество углекислого газа по сравнению с количеством вступившего в реакцию ацетилен:

$$\nu(\text{CO}_2) = 2 \cdot 0,0041 = 0,0082 \text{ моля.}$$

Всего количество CO_2 составляет

$$\sum n = V/M_{\text{моль}} = 14/22,4 = 0,625 \text{ моля.}$$

Следовательно, из этана получили $n\text{CO}_2 = 0,625 - 0,0082 = 0,617$ моля.

Число молей сгоревшего этана в два раза меньше количества получившегося CO_2 :

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,617/2 = 0,31 \text{ моля.}$$

Общая сумма количества газов этана и ацетилен в исходной смеси составляет

$$\nu_{\text{общ}} = \nu(\text{C}_2\text{H}_2) + \nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0041 + 0,31 = 0,3125 \text{ моля.}$$

Объем исходной смеси

$$V_{\text{см}} = \nu_{\text{общ}} \cdot M_{\text{моль}} = 0,3125 \cdot 22,4 = 7 \text{ л.}$$

№ 20.8 [С] (учебник, № 20.11). Установите молекулярную формулу вещества, если при полном сгорании 1,5 г этого вещества получили 4,4 г оксида углерода(IV) и 2,7 г воды. Масса 1 л этого вещества в газообразном состоянии при н.у. равна 1,34 г.

Решение. Молярная масса неизвестного вещества

$$M_{\text{в-ва}} = 1,34 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 30 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, сгорело $\nu_x = 1,5/30 = 0,05$ моля. Имеем

$$\nu_{\text{общ}}(\text{CO}_2) = 4,4/44 = 0,1 \text{ моля; } \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2,7/18 = 0,15 \text{ моля.}$$

Здесь 44 и 18 г/моль — молярные массы CO_2 и H_2O соответственно.

Если количество атомов С в 0,05 моля вещества составляет 0,1 моля, то в 1 моле вещества содержится 2 моля атомов углерода С.

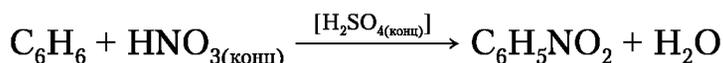
Аналогично рассчитываем число молей атомов Н:

$$\nu_{\text{Н}} = 1 \cdot 0,15 \cdot 2/0,05 = 6 \text{ молей.}$$

Таким образом, в молекуле вещества при молекулярной массе $M = 30$ г/моль содержатся 2 моля атомов углерода и 6 молей атомов водорода. Следовательно, формула — углеводород C_2H_6 (этан).

№ 20.9 [C] (учебник, № 20.12). При нитровании бензола массой 156 г получили нитробензол массой 210 г. Найдите выход реакции нитрования.

Решение. Реакция протекает по уравнению



Молярная масса бензола $M(C_6H_6) = 12 \cdot 6 + 6 = 78$ г/моль.

Молярная масса нитробензола $M(C_6H_5NO_2) = 12 \cdot 6 + 5 + 14 + 32 = 123$ г/моль.

Определим исходное количество бензола:

$$n(C_6H_6) = 156/78 = 2 \text{ моля}$$

и полученное количество нитробензола:

$$n(C_6H_5NO_2) = 210/123 = 1,71 \text{ моля.}$$

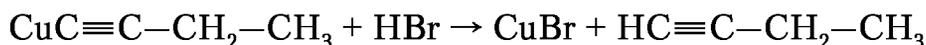
По уравнению реакции из 1 моля бензола при 100%-ном выходе должен получаться 1 моль нитробензола, а из 2 молей бензола, соответственно, 2 моля нитробензола. Определим выход реакции нитрования:

$$\eta = 1,71/2 \cdot 100\% = 85,5\%.$$

Ответ. Выход реакции нитрования составил 85,5%.

№ 20.10 [D]. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате реакции образовались (без учета коэффициентов) бутин-1 + CuBr.

Решение. Запишем реакцию:



Реакция протекает легко без нагревания.

№ 20.11 [D]. При нагревании 500 г предельного углеводорода с катализатором образовалось 340 г ароматического углеводорода, содержащего 8,7% водорода по массе, и 22,2 г водорода. Установите структуру исходного углеводорода и рассчитайте выход реакции.

Решение. Масса водорода в ароматическом углеводороде составит

$$m(H) = 340 \cdot 8,7/100 = 29,6 \text{ г.}$$

Общая формула ароматических углеводородов C_nH_{2n-6} . Пусть получилось x молей ароматического углеводорода, тогда получим систему из двух уравнений.

Одно уравнение связано с массой образовавшегося углеводорода:

$$(12n + 2n - 6)x = (14n - 6)x = 340.$$

Другое уравнение связано с массой образовавшегося водорода:

$$(2n - 6)x = 29,6.$$

Разделив первое уравнение на второе, исключим x и получим уравнение с одним неизвестным:

$$(14n - 6)/(2n - 6) = 340/29,6.$$

Из полученного соотношения имеем $14n - 6 = 23n - 69$, или $n = 7$.

Следовательно, получили ароматический углеводород, имеющий семь атомов углерода, — толуол $C_6H_5CH_3$.

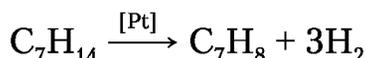
Установим формулу исходного вещества. Определим соотношение в молях $n(H_2) : n(C_2H_5CH_3)$:

$$M_{\text{толуола}} = 92 \text{ г/моль}; \quad n_{\text{толуола}} = 340/92 = 3,7 \text{ моля};$$

$$M(H_2) = 2 \text{ г/моль}; \quad n(H_2) = 22,2/2 = 11,1 \text{ молей};$$

$$n(H_2) : n(C_2H_5CH_3) = 11,1/3,7 = 3.$$

Такое отношение может быть при получении ароматического углеводорода из циклического алкана: метилциклогексан \rightarrow толуол + 3 моля водорода:

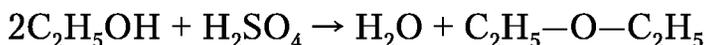


№ 20.12 [В]. Напишите общие формулы гомологических рядов предельных одноатомных и двухатомных спиртов.

Решение. Для одноатомных спиртов — формулы $C_nH_{2n+2}O$ или $C_nH_{2n+1}OH$. Для двухатомных спиртов — формулы $C_nH_{2n+2}O_2$ или $C_nH_{2n}(OH)_2$.

№ 20.13 [С]. Из 18,4 г этанола по реакции с серной кислотой получили 6,0 г простого диэтилового эфира $C_2H_5-O-C_2H_5$. Вычислите выход продукта и укажите тип реакции дегидратации.

Решение. Протекает бимолекулярная реакция дегидратации



Рассчитаем количество веществ-реагентов с учетом их мольной массы $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г/моль}$, $M(C_2H_5OC_2H_5) = 74 \text{ г/моль}$:

$$n(C_2H_5OH) = 18,4 \text{ г} : 46 \text{ г/моль} = 0,4 \text{ моля};$$

$$n_{\text{эфира}} = 6,0 \text{ г} : 74 \text{ г/моль} = 0,08 \text{ моля}.$$

По уравнению реакции выход эфира максимально может составить половину от количества спирта, т.е. 0,2 моля. Практически выход составил

$$w = n_{\text{эфира}}(\text{опыт})/n_{\text{эфира}}(\text{теор}) = (0,08/0,2) \cdot 100 = 0,4, \text{ или } 40\%.$$

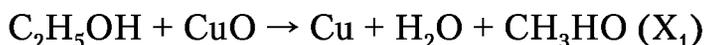
Ответ. $w = 40\%$.

№ 20.14 [D]. Получите трехстадийным синтезом из этанола 2-гидроксипропионовую (молочную) кислоту.

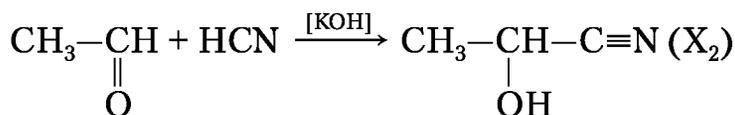
Решение. Схема синтеза:



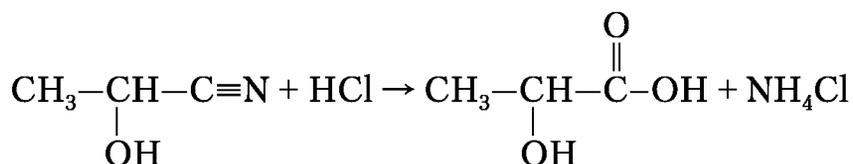
Сначала окисляем этанол в ацетальдегид:



Затем в присутствии KOH или HCl ацетальдегид взаимодействует с KCN (или HCN — синильной кислотой):

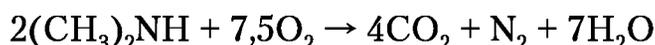


Полученный гидроксинитрид гидролизуют в кислой среде до молочной кислоты (реакция удлинения цепи):



№ 20.15 [С]. Какой объем займет при 25°C и 80 кПа азот, образовавшийся при сгорании 90 г диметиламина?

Решение. При горении диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ кроме углекислого газа и воды выделяется азот. Реакция описывается уравнением



Число молей взятого диметиламина по реакции составляет

$$n_{\text{амин}} = 90 \text{ г} / 45 \text{ г/моль} = 2 \text{ моля.}$$

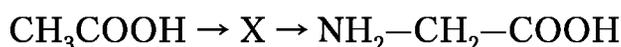
Количество азота, выделившегося при реакции, равно половине исходного количества диметиламина и составляет $n(\text{N}_2) = 1$ моль. Объем этого газа для данных условий рассчитываем по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$V(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)RT/P = 1 \cdot 8,31 \cdot (25 + 273) / 80 = 30,95 \text{ л} \approx 31 \text{ л.}$$

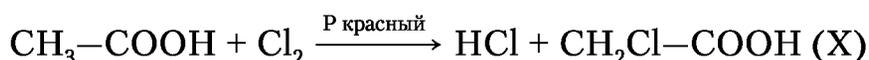
№ 20.16 [С]. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме



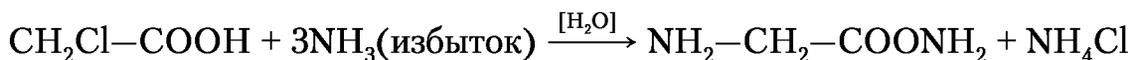
Решение. Схема превращений имеет вид



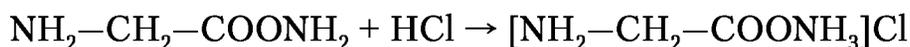
Сначала получим хлоруксусную кислоту:



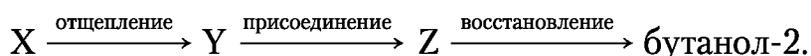
Затем получаем глицин:



Далее нужно добавить небольшое (расчетное) количество HCl:

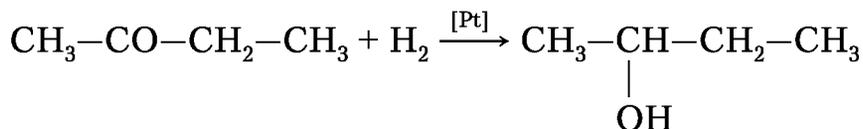


№ 20.17 [D]. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:

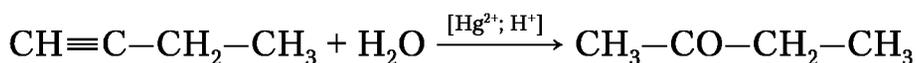


Решение. Такие задачи решаются методом ретросинтеза, т.е. составления цепочки реакций от продуктов к исходным веществам, или от конца к началу.

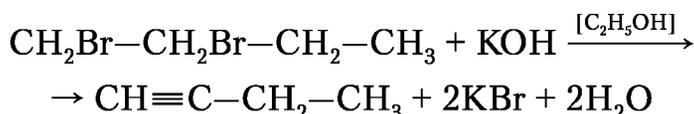
Для реакции восстановления обратной является реакция окисления. При окислении бутанола-2 образуется бутанон-2. Поэтому получение бутанола-2 по реакции восстановления проходит из бутанона-2:



Получение бутанона-2 реакцией присоединения — это гидратация бутена-1:



Бутин-1 получаем или из 1,2-дибромбутана (или дихлорбутанов) взаимодействием при нагревании с КОН в растворе этилового спирта:



Задачи для самостоятельного решения

№ 20.18 [А]. Определите степень окисления атома углерода в алифатическом углеводороде этане и в его кислородсодержащих производных: спирте, альдегиде, кислоте.

№ 20.19 [А]. Напишите структурную формулу 2,2,3,3-тетраметилпентана.

№ 20.20 [С]. Два вещества вступили в реакции. При этом образовались уксусная кислота и вода. Определите, что это за вещества, и напишите уравнение реакции между ними.

№ 20.21 [С]. Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые: а) имеют изомеры; б) не имеют изомеров.

№ 20.22 [В]. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию пошло $V = 11,2$ л кислорода при н.у.

№ 20.23 [В]. Какой объем займет при 25°C и 80 кПа азот, образовавшийся при сгорании 60 г анилина?

№ 20.24 [С]. Из $18,4$ г метанола по реакции с серной кислотой получили $6,0$ г простого диэтилового эфира $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$. Укажите тип реакции дегидратации и определите выход продукта.

№ 20.25 [В]. Раствор, содержащий $0,81$ г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромэтана, замерзает при $9,47^\circ\text{C}$. Температура замерзания бромэтана равна $10,00^\circ\text{C}$, криоскопическая постоянная равна $12,5$ К·кг/моль. Рассчитайте значение n .

№ 20.26 [В]. Салициловая кислота растворена в этаноле, в $10,6$ г раствора содержится $0,4$ г кислоты. Раствор кипит при температуре на $0,337$ К выше температуры кипения чистого спирта. Эбуллиоскопическая константа этанола равна $1,19$ К·кг $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ·моль⁻¹. Рассчитайте молярную массу салициловой кислоты.

№ 20.27 [В]. Температура замерзания чистого бензола равна $278,5$ К, а температура замерзания раствора, содержащего $0,2242$ г камфоры в $30,55$ г бензола, составляет $278,254$ К. Криоскопическая константа бензола $K = 5,16$ К·кг C_6H_6 ·моль⁻¹. Определите молярную массу камфоры.

№ 20.28 [С]. Как изменятся концентрация ионов водорода и рН $0,2$ М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$), если его разбавить водой в пять раз?

№ 20.29 [C]. К 1 л раствора уксусной кислоты с $\text{pH} = 4$ добавили 0,3 г 100%-ной уксусной кислоты. Вычислите pH полученного раствора.

№ 20.30 [B]. Определите молярную концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при температуре 291 К имеет одинаковое осмотическое давление с раствором, содержащим 0,5 моль/л хлорида кальция, а кажущаяся степень диссоциации соли при указанной температуре равна 65,4%.

№ 20.31 [B]. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,2 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) прибавить 0,1 моль ацетата натрия, у которого степень диссоциации при таком разбавлении составляет 80%?

№ 20.32 [D]. Определите процентную концентрацию по массе водного раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего 8,9 г нитрата натрия в 1000 г воды. Кажущаяся степень диссоциации нитрата натрия в указанном водном растворе равна 64,9%.

№ 20.33 [B]. Рассчитайте водородный показатель раствора, 1 л которого содержит 0,6 г уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 0,98 г ацетата калия.

Глава 21

ПОЛИМЕРЫ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

После усвоения материала главы 21 студент должен:

знать

- отличия полимеров от природных высокомолекулярных соединений;
- различия природных, искусственных и синтетических полимеров;
- как использовать при решении задач основные физико-химические свойства полимеров;

- отличия пластмасс от полимеров;

- влияние наполнителей на свойства полимеров;

уметь

- написать реакции получения полимеров;
- отличать полимеры от высокомолекулярных веществ природного происхождения и низкомолекулярных веществ;

- объяснить изменения свойств полимеров в зависимости от различных факторов;

владеть

- знаниями о высокомолекулярных соединениях и их отличиях от низкомолекулярных веществ;

- методами различения природных, искусственных, синтетических, предельных, непредельных, термопластических и термостойких полимеров;

- сведениями об особенностях использования полимеров в технике и технологии машиностроения и приборостроения.

Основные понятия

Природные полимеры широко распространены в окружающей среде. Это целлюлоза, крахмал, натуральный каучук, белки, нуклеиновые кислоты. Они не подвергаются обработке.

Искусственные полимеры — продукты обработки природных полимеров. Например, ацетатные и вискозные волокна — продукты обработки природного полимера целлюлозы. Целлюлоза, обработанная азотной кислотой, дает нитроцеллюлозу — основу бездымного пороха пироксилина, содержащего ее до 98%.

Синтетические полимеры получают процессами полимеризации, сополимеризации или поликонденсации одного или нескольких видов мономеров.

Полимеры характеризуются *средней молекулярной массой* и *средней степенью полимеризации* n . От степени полимеризации зависят структура полимера, его физические свойства. Например, полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — один из простейших полимеров. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн г/моль в зависимости от способа получения. Может быть

полиэтилен высокого давления (малая молекулярная масса, разветвленное строение) и полиэтилен низкого давления (большая молекулярная масса и строго линейная структура).

Олигомеры — среднемолекулярные вещества с невысокой степенью полимеризации — от 20 до 80. Это вязкие жидкости, хорошо смешивающиеся с любыми наполнителями, например эпоксидные смолы.

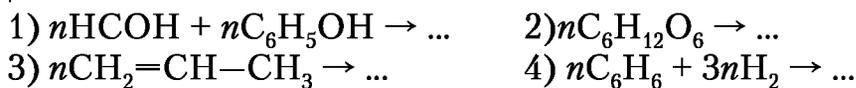
Пластмассы — материалы на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Основное их свойство — пластичность, т.е. способность под воздействием высокой температуры и давления принимать заданную форму и сохранять ее после охлаждения. В пластмассах имеются дополнительные компоненты — наполнители. Характер наполнителя очень сильно влияет на свойства пластмасс, на их прочность, ударную вязкость и другие механические свойства. Кроме наполнителей используют отвердители или катализаторы отверждения.

Примеры решения задач

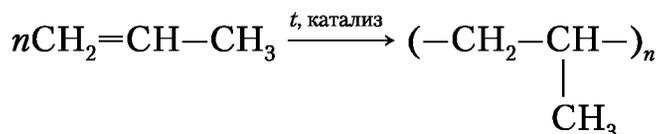
№ 21.1 [А] (учебник, № 21.2). Что такое вискозное волокно? Как его получают?

Ответ. Состав вискозного волокна отвечает формуле полимера целлюлозы: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Его получают из сухой еловой древесины при разваривании ее со щелочью. Затем получившуюся массу подвергают обработке смесью, состоящей из растворов гидросульфата натрия $NaHSO_4$ и сероуглерода CS_2 .

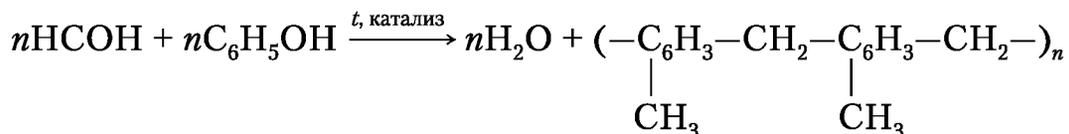
№ 21.2 [В] (учебник, № 21.4). Выберите уравнения реакции полимеризации:



Решение. В представленном наборе только одна реакция полимеризации — 3) — получение полипропилена:



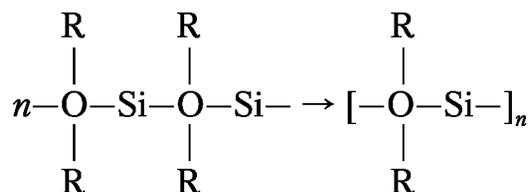
Реакция 1) — получение фенолформальдегидных смол и пластмасс — процесс, относящийся к поликонденсации:



Остальные реакции (2 и 4) — не имеют отношения к полимерам.

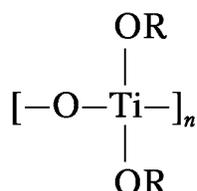
№ 21.3 [В] (учебник, № 21.6). Какие материалы из элементоорганических полимеров вы встречали на практике? Чем отличались такие материалы от обычных полимеров?

Решение. Элементоорганические полимеры обладают существенно большей стойкостью к нагреванию и воспламенению, чем обычные полимеры, у которых цепочки состоят из атомов углерода. Полиорганосилоксаны в жидком виде — линейные полимеры:



используются как синтетические смазочные масла.

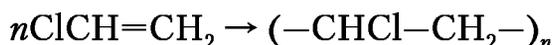
Кремнийорганическими жидкостями пропитывают бумагу, стройматериалы и т.п. При этом повышается стойкость к нагреванию и воспламенению. Полиорганотитанаты



используются для создания защитных покрытий, устойчивых к нагреванию.

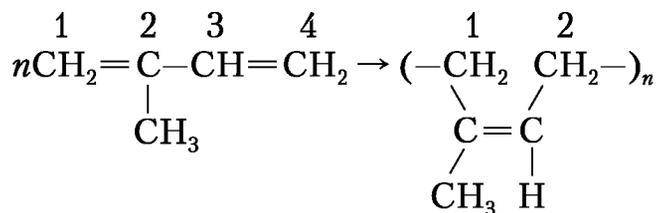
№ 21.4 [В]. Какой важный промышленный материал можно получить в результате реакции полимеризации мономера хлорвинила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$?

Решение. Полимеризацией винилхлорида можно получить полихлорвинил, очень широко распространенную пластмассу:



№ 21.5 [В]. Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука, средняя молярная масса которого равна 300 тыс. г/моль. Изобразите структуру мономерного звена.

Решение. Натуральный каучук — цис-полиизопрен. Он получается по реакции полимеризации путем присоединения в положениях 1, 4 мономерных звеньев:



Степень полимеризации $n = 300\,000 \text{ г/моль} : 68 \text{ г/моль} = 4412$.

№ 21.6 [А]. Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука изопрена, средняя молярная масса которого равна $M_{\text{изопрена}} = 200\,000 \text{ г/моль}$.

Решение. При получении каучука из изопрена по реакции 1,4-присоединения полимерное звено изопрена $-\text{C}_5\text{H}_8-$ имеет молярную массу $M(\text{C}_5\text{H}_8) = 68 \text{ г/моль}$. По соотношению молярной массы полимера изопрена $M_{\text{изопрена}} = 200\,000 \text{ г/моль}$ и массы одного полимерного звена определим число полимерных звеньев n — степень полимеризации:

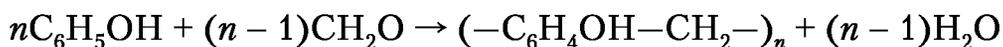
$$M_{\text{изопрена}} : M(\text{C}_5\text{H}_8) = 200\,000 : 68 = 2940.$$

Ответ. Средняя степень полимеризации $n = 2940$.

№ 21.7 [В]. Нагрели фенол массой $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 28,2 \text{ г}$ с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалась масса воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 5,116 \text{ г}$. Определите среднюю молярную массу полученного вы-

сокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и имеет 100%-ный выход.

Решение. Реакция протекает по уравнению



Из уравнения реакции следует, что количества фенола $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ и воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$ составляют отношение

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = (n - 1) : n.$$

По данным задачи определяем число молей веществ $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ и $\nu(\text{H}_2\text{O})$:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 28,2 \text{ г}/94 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моля};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 5,116 \text{ г}/18 \text{ г/моль} = 0,2842 \text{ моля};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,2842/0,3 = (n - 1)/n.$$

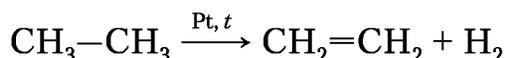
Из получившегося соотношения находим $n = 19$.

При расчете молярной массы продукта конденсации следует кроме звеньев середины полимерной цепи учесть присутствие конечных звеньев $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-$ и $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-$:

$$\begin{aligned} M &= M(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) + 17M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}) + M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) = \\ &= 93 + 17 \cdot 106 + 107 = 2002 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

№ 21.8 [С]. Углеводород А, тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение В, которое легче воздуха. Соединение В в определенных условиях превращается в соединение С, имеющее тот же качественный и количественный состав, что и В, но не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы А, В, С. Напишите уравнения реакций.

Решение. Молекулярная масса воздуха $M = 29$ г/моль. Молекулярная масса легчайшего углеводорода метана $M(\text{CH}_4) = 16$ г/моль. Следующий член гомологического ряда углеводородов — этан. Для него $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30$ г/моль — больше, чем у воздуха. Предположим, что А — это этан. Его реакция дегидрирования приводит к образованию этилена:



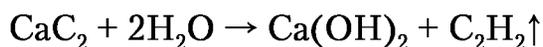
$M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28$ г/моль, т.е. меньше, чем у воздуха, и, следовательно, этилен соответствует условию для вещества В. При полимеризации этилен дает полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, который имеет одинаковый с этиленом качественный и количественный состав. Реакция



невозможна — полиэтилен не вступает в химическое взаимодействие с хлороводородом. Следовательно, полиэтилен соответствует соединению С.

№ 21.9 [С]. К объему $V = 2,24$ л бесцветного газа, полученного из карбида кальция (при н.у.), присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 5,85 г хлорида натрия. Затем провели реакцию полимеризации продукта. Масса полимера составила 4,4 г. Определите состав полимера и выход реакции полимеризации.

Решение. При гидролизе карбида кальция получается ацетилен:



Он образуется в количестве $n(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,1 \text{ моля}$.

Реакция получения хлороводорода

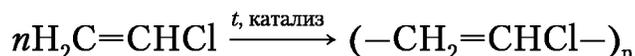


идет в соотношении компонентов $n(\text{NaCl}) = n(\text{HCl})$ и дает следующее количество хлороводорода: $n(\text{NaCl}) = n(\text{HCl}) = 5,85 \text{ г} / 58,5 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ моля}$.

При использовании такого количества HCl по реакции



получится 0,1 моля хлористого винила. Из такого количества хлорвинила со 100%-ным выходом по реакции



может быть получено $\nu = 0,1 \text{ моля}$ полихлорвинила. Масса мономера составит

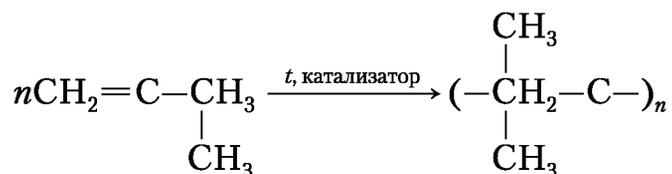
$$m(\text{CH}_2=\text{CHCl}) = M(\text{CH}_2=\text{CHCl})\nu = 62,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моля} = 6,25 \text{ г}.$$

Выход реакции полимеризации составит $w = 4,4 / 6,25 = 0,704$, или 70,4%.

Ответ. Полимер — полихлорвинил $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Выход реакции составит 70,4%.

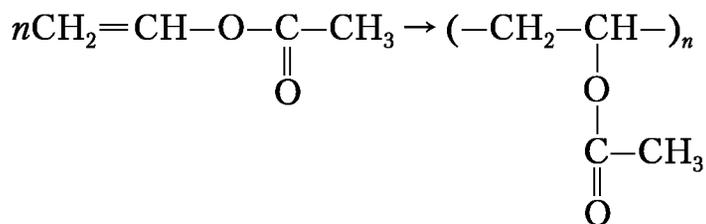
№ 21.10 [A]. Составьте уравнение реакции полимеризации углерода C_4H_8 с разветвленным скелетом.

Решение.



№ 21.11 [A]. Получите по реакции полимеризации поливинилацетат. Где он используется в промышленности?

Решение. Синтез поливинилацетата осуществляется из мономера винилацетата по реакции полимеризации путем разрыва двойных связей в группе винила $\text{CH}_2=\text{CH}-$:



Используется поливинилацетат для создания разновидностей искусственного волокна и в производстве клеев.

№ 21.12 [D]. Для получения капроновых изделий используют продукт поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты, а именно капроновое волокно. Определите, какое число макромолекул капрона образуется из 13,3 т ϵ -аминокапроновой кислоты при выходе 100%, если средняя степень полимеризации вещества $n = 70$.

Решение. Уравнение реакции поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты с известными коэффициентами



Определим количество вещества мономера:

$$v_{\text{мономера}} = m_{\text{кислоты}}/M_{\text{кислоты}} = 13,3 \cdot 10^6 \text{ г}/133 \text{ г/моль} = 10^5 \text{ молей.}$$

Найдем количество молей полимера:

$$v_{\text{полимера}} = v_{\text{мономера}}/n_{\text{полимера}} = 10^5/70 = 1,43 \cdot 10^3 \text{ молей.}$$

Число макромолекул $N = 1,43 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,58 \cdot 10^{26}$ молекул.

Задачи для самостоятельного решения

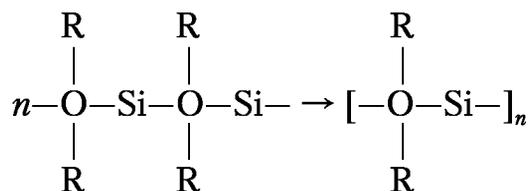
№ 21.13 [А]. Определите среднюю степень полимеризации в образце полиэтилена, средняя молярная масса которого равна $M_{\text{изопрена}} = 200\,000 \text{ г/моль}$.

№ 21.14 [А]. Состав вискозного волокна отвечает формуле полимера целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. Как его получают?

№ 21.15 [В]. В присутствии кислоты фенол массой $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 282 \text{ г}$ нагрели с формальдегидом. Масса образовавшейся воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 51,16 \text{ г}$. Определите среднюю молярную массу полученного продукта реакции, считая, что поликонденсация имеет 100%-ный выход.

№ 21.16 [В]. Какой важный промышленный материал можно получить в результате реакции сополимеризации мономера хлорвинила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и мономера стирола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$?

№ 21.17 [С]. Полиорганосилоксаны в жидком виде — линейные полимеры:



Чем отличаются такие материалы от обычных полимеров? Какие материалы из элементоорганических полимеров вы встречали на практике?

№ 21.18 [А]. Состав пироксилинового пороха отвечает формуле полимера целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3]_n$. Как его получают из целлюлозы?

№ 21.19 [D]. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотность $\rho = 0,88 \text{ г/мл}$) в осмометре при температуре 25°C равна 11,6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

Глава 22

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И «ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ»

После усвоения материала главы 22 студент должен:

знать

- основные химико-экологические проблемы ноосферы;
- как использовать при решении задач принципы устойчивого развития земной цивилизации;
- примеры использования принципов «зеленой химии» в практическом производстве;
- основные положения водородной энергетики и схему работы топливных элементов;
- перспективы развития нанохимии и нанотехнологии;

уметь

- использовать при решении задач современные представления об отношениях природы и ноосферы;
- выделять перспективные направления химико-экологической инженерной деятельности;
- определять перспективные аспекты биотехнологии;
- предлагать инженерные пути решения основных экологических проблем ноосферы;

владеть

- информацией о современной биотехнологии и нанотехнологии, о применении принципов «зеленой химии» в практических производствах;
 - представлениями о дальнейших перспективах прикладной химии.
-

Основные понятия

В настоящее время довольно широко распространено *ошибочное мнение о том, что экологические вопросы — это прежде всего вопросы охраны окружающей среды*. Такое смещение смысла произошло из-за все более осязаемого влияния человека на окружающую среду. Чтобы иметь верные представления о биосфере, ноосфере и планетарных процессах, надо различать основные понятия — *экология* и *окружающая среда*. Сложности определения двух научных дисциплин, связанных с этими понятиями, вызваны неопределенностью границ и сложными взаимоотношениями между ними. Однако различия все же существуют.

Наука экология (англ. *ecology*) — наука, изучающая взаимоотношения живой и неживой природы. Она исследует структуру и функционирование систем в форме популяции, экосистемы, человеческого сообщества (*ноосферы*).

Наука об окружающей среде (англ. *environmental science*) — наука, изучающая окружающую среду и происходящие в ней процессы.

Объектами исследования экологии могут быть как отдельные экосистемы, так и вся биосфера в целом. Тогда как наука об окружающей среде исследует процессы в окружающей среде и связана с экологией через влияние на нее деятельности человека, т.е. через антропологические факторы. На основе идей русского ученого В. И. Вернадского возникло (Э. Леруа) **учение о ноосфере** — наука о воздействии человеческого разума на природные планетарные процессы.

К концу XX в. сформировалась **социальная экология**, изучающая практические проблемы окружающей среды, сопряженные с социальными проблемами. К сегодняшнему дню социальная экология включает как составляющую часть техническую экологию, в которую входит и экологическая химия.

Экологическая химия — раздел химической науки и технологии, изучающий источники загрязнения, их распространение и устойчивость в окружающей среде. Основные направления деятельности — ограничение появления вредных веществ, локализация распространения и их уничтожение.

«Зеленая химия» — научное и практическое направление химии, направленное на разработку химических процессов, устраняющих не только образование вредных веществ, но и их использование в процессах химической технологии. В основе «зеленой химии» лежит принцип **«не навреди!»** окружающей среде ни при использовании химических веществ, ни при создании химических продуктов.



**Владимир Иванович Вернадский
(1863—1945)**

Источник: http://lichnosti.net/photos/977/quotes/8_513f06e7a8142.jpg

Примеры решения задач

№ 22.1 [А] (учебник, № 22.3). Какая из комнат — с обычным окном или с низким «французским» окном — экологически более комфортна для проветривания от углекислого газа, выдыхаемого людьми и животными?

Ответ. Углекислый газ имеет молекулярную массу $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль, которая заметно превосходит молекулярную массу, принятую для воздуха ($M(\text{возд.}) = 29$ г/моль). Следовательно, основная масса углекислого газа скапливается в нижней части комнаты, и его легче удалить, используя низкое «французское» окно.

№ 22.2 [А] (учебник, № 22.4). Для очистки воды, подаваемой в водопровод, используется хлорирование. Какой объем хлора понадобится для очистки 100 т воды при температуре 20°C и нормальном атмосферном давлении, если при н.у. на 1 т воды расходуется 7,1 кг хлора?

Решение. Определим массу хлора $m(\text{Cl}_2)$, пошедшего на обработку 100 т воды:

$$m(\text{Cl}_2) = 7,1 \text{ кг/т} \cdot 100 \text{ т} = 710 \text{ кг.}$$

Определим количество хлора $\nu(\text{Cl}_2)$, пошедшего на обработку 100 т воды:

$$\nu(\text{Cl}_2) = m(\text{Cl}_2)/M(\text{Cl}_2) = 710 \text{ кг}/71 \text{ кг/кмоль} = 10 \text{ кмоль}, \text{ или } 10^4 \text{ молей}.$$

Сначала оценим для н.у. объем хлора $V(\text{Cl}_2)$, необходимый для обработки 100 т воды:

$$V(\text{Cl}_2) = \nu(\text{Cl}_2) \cdot M_{\text{молярн}} = 10^4 \text{ молей} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 224 \cdot 10^3 \text{ л} = 224 \text{ м}^3.$$

Переведем объем V_1 , полученный для н.у., к объему хлора V_2 для 20°C и атмосферного давления (следовательно, давление остается неизменным, $p_1 = p_2$), воспользовавшись объединенным законом газового состояния:

$$p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2.$$

$$\text{Получим } V_2 = (293/273) \cdot 22,4 = 24 \text{ м}^3.$$

Ответ. Объем хлора 24 м^3 .

№ 22.3 [В] (учебник, № 22.6). Бурый дым из труб химических предприятий свидетельствует о выбросах ядовитых газов, вредных для человека. Определите, что это за газ, если формула газа AR_2 , его плотность по углекислому газу $D(\text{CO}_2) = 1,04$, а газообразное простое вещество R_2 в 1,1034 раза тяжелее воздуха.

Решение. Определим молярную массу газа AR_2 :

$$D(\text{CO}_2) = M(\text{AR}_2)/M(\text{CO}_2) = 1,04;$$

$$M(\text{AR}_2) = D(\text{CO}_2)M(\text{CO}_2) = 1,04 \cdot 44 \text{ г/моль} = 45,76 \text{ г/моль}.$$

Найдем молярную массу газа R_2 :

$$D(\text{R}_2) = M(\text{R}_2)/M(\text{возд.}) = 1,1034;$$

$$M(\text{R}_2) = D(\text{R}_2)M(\text{возд.}) = 1,1034 \cdot 28,8 \text{ г/моль} = 31,78 \text{ г/моль}.$$

Полученная величина молярной массы однозначно указывает, что в состав молекулы газа AR_2 входят два атома кислорода. На атомную молярную массу $M(\text{A})$ элемента А приходится:

$$M(\text{A}) = M(\text{AR}_2) - M(\text{O}_2) = 45,76 - 31,78 = 13,98 \text{ г/моль}.$$

Полученное значение атомной массы наиболее близко к атомной массе азота.

Ответ. Бурый газ — диоксид азота NO_2 .

№ 22.4 [В] (учебник, № 22.7). Аптекари на Руси использовали косметическую мазь, в состав которой входил «турецкий купорос» — сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Определите массу мази, если аптекарь сначала нагрел 0,15 моль купороса на воздухе, а после изменения голубого цвета соли на белый смешал ее с воском в соотношении 1 : 4. Объясните, почему изменился цвет соли.

Решение. Определим массу гидратированной соли меди:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 63,5 + 32,1 + 4 \cdot 16 + 5 \cdot 18 = 249,6 \text{ г/моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O};$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \nu M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,15 \cdot 249,6 = 37,44 \text{ г}.$$

Найдем массу чистого сульфата меди CuSO_4 , оставшегося после прокаливания гидратированной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

в $249,6 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится $159,6 \text{ г } \text{CuSO}_4$;

в 37,44 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится n г CuSO_4 ;
 $n(\text{CuSO}_4) = 23,94$ г.

Полученный белый порошок (чистый негидратированный сульфат меди имеет белый цвет) смешали с воском в соотношении 1 : 4, что в сумме составляет 5 частей. Следовательно, вся масса m (мази) составила

$$m(\text{мази}) = 23,94 \cdot 5 = 119,7 \text{ г.}$$

Ответ. Масса лечебного средства составила 119,7 г.

Задачи для самостоятельного решения

№ 22.5 [В]. В природных водах (особенно из подземных источников и водоемов вблизи болот) содержание железа в форме Fe^{2+} может значительно превышать уровень 0,3 мг/л, который является предельным для питьевой воды (органолептически обнаруживается по «железному» привкусу).

Очистка природной воды от избыточного железа может проводиться с помощью раствора перманганата калия. Напишите уравнение реакции иона Fe^{2+} с перманганат-ионом, учитывая, что железо окислится до гидроксида Fe^{3+} , а марганец восстановится до оксида-дигидроксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Осадок в виде рыхлых хлопьев легко отделяется отстаиванием. Сколько миллилитров медицинского 0,1%-ного раствора перманганата калия для промывания ран (стандартная упаковка во флаконах по 500 мл) потребуется для обезжелезивания до допустимого уровня 12 л природной воды (1 ведро) с начальным содержанием Fe^{2+} , равным 5 мг/л? Плотность раствора перманганата принять равной 1 г/мл.

№ 22.6 [А]. На высоте 25–40 км над Землей находится слой озона. Он задерживает большую часть ультрафиолетового излучения Солнца. В среднем на каждого жителя приходится в воздушном пространстве по 150 молей озона. Какова масса такого количества озона и сколько молекул озона это составляет?

№ 22.7 [D]. С известняком люди знакомы с древнейших времен. Пирамида Хеопса состоит из 2,3 млн блоков камня известняка. В Московской Руси из известняка возводили церкви, монастыри, крепостные стены. В XIV в. деревянные стены Московского Кремля заменили каменными, сложенными из тучковского известняка (рис. 22.1), и Москва получила наименование белокаменной (*источник:* <http://ssdanturag.ru/katalog/izvestnyak>).



Рис. 22.1. Известняковый кряж под Москвой в районе Тучково

Источник: http://img-fotki.yandex.ru/get/9834/14250153.22/0_ded49_3fbb96f6_XL.jpg

Река Москва ниже Можайска в районе Тучково прорезывает толщу известняков и, растворяя породу, обогащается ионами Ca^{2+} . Среднее содержание Ca^{2+} в ее воде становится равным 50 мг/л. В пределах Москвы она течет по руслу длиной 80 км, средней шириной 100 м и средней глубиной 5 м со средней скоростью 0,5 м/с. Сколько времени нужно простоять на набережной у «белокаменного Кремля», чтобы воды Москвы-реки пронесли мимо вас количество ионов Ca^{2+} , соответствующее вымытому под Тучково известняку, масса которого равна массе одного блока пирамиды Хеопса (средняя масса известнякового блока пирамиды Хеопса составляет 2500 кг)? За сколько лет река Москва вымывает из тучковских известняков массу известняковой породы, равную массе пирамиды Хеопса?

№ 22.8 [В]. Танкер «Находка» шел на Камчатку с грузом 19 000 т тяжелой нефти. По непонятной до конца причине корпус судна разломился. Задняя часть корпуса «Находки» затонула в глубоководном районе, а передняя дрейфовала к западному побережью Японии, вызвав загрязнение моря. Вылилось 6400 кг нефти (источник: <http://nm.novomog.com/disaster.htm>). Плотность тяжелой нефти составляет 0,95 г/см³, 1 т нефти растекается по поверхности воды на площади до 20 км². Какова максимально возможная площадь пятна нефтяного загрязнения моря в районе западного побережья Японии?

№ 22.9 [А]. Диоксид титана TiO_2 допущен к использованию в пищевой промышленности с 1994 г. как пищевой краситель и под названием «пищевая добавка E171» входит в состав многих пищевых продуктов (рис. 22.2).

Как краситель диоксид титана TiO_2 используется в пищевой промышленности в основном для отбеливающего эффекта (источник: <http://am-am.su/140-pischevoy-krasitel-e171-dioksid-titana.html>). В каких других ситуациях обыденной жизни мы сталкиваемся с диоксидом титана?

№ 22.10 [С]. В июльском номере 2014 г. солидного журнала *Scientific Reports* (www.nature.com/srep/2014/140728/srep05848/full/srep05848.html) опубликована статья о загрязнении свинцом ледников Антарктиды.

Оказалось, что загрязнение Антарктиды свинцом началось в 1889 г. — за 22 года до того, как первые люди оказались на ее территории. Источник — производство свинца в Южной Австралии. Сульфидные свинцовые руды месторождения Брокен-Хилл — одно из богатейших месторождений в мире. Главным компонентом руд является минерал галенит — PbS . Переработка руд осуществляется весьма сложным пирометаллургическим процессом, который включает две основные стадии — обжиг сульфидной руды и восстановление оксида свинца коксом. Напишите уравнения соответствующих реакций.

На обеих стадиях легколетучие оксид и металлический свинец неизбежно попадают в атмосферу и в виде аэрозолей разносятся ветром на большие расстояния.



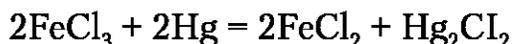
Рис. 22.2. Некоторые продукты, в состав которых входит диоксид титана

Источники: <http://babyloo.ru/articles/25361>

Являются ли выпадающие в Антарктиде аэрозоли вредным загрязнителем? Хотя биологическая роль свинца недостаточно изучена, его необходимость для нормального развития организма определена. Полагают, что оптимальная интенсивность поступления свинца в организм человека составляет 10–20 мкг/день. Дефицит свинца в организме может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мкг/день и менее) (*источник*: http://old.smed.ru/guides/211#Sutochnaya_potrebnost_v_svince). Токсикологические характеристики свинца следующие: токсическая доза свинца для человека — 1 мг, летальная доза — 10 г.

Определите, является ли установленное авторами статьи количество антропогенного свинца, выпадающего в Антарктиде, вредным загрязнением или необходимым источником микроэлемента. За какое время человек проглотит токсическую дозу свинца в Антарктиде? Примите, что человек имеет эффективную площадь осаждения аэрозолей, равную 0,01 м², а площадь Антарктиды составляет 14 млн км².

№ 22.11 [В]. Пары ртути являются опасным веществом. Помещение, в котором произошел пролив ртути, после механического сбора пролитого металла подвергается демеркуризации. Оно обрабатывается для нейтрализации очень мелких капель ртути, поскольку они имеют большую поверхность и потому усиленно испаряются. Химическая нейтрализация наиболее надежна при обработке пола помещения раствором хлорного железа:



Ртуть в этом случае переходит в форму меркуро-иона Hg_2^{2+} , соединение которого с хлорид-ионами Hg_2Cl_2 называется каломелью. Каломель практически нерастворима в воде (растворимость составляет $3,4 \cdot 10^{-5}$ г/100 мл). Отечественные медицинские термометры содержат 1 г ртути. Сколько граммов шестиводного хлорного железа (обычная форма, имеющаяся в продаже) и сколько литров воды нужно взять для приготовления 20%-ного водного раствора, необходимого для гарантированной демеркуризации помещения, в котором разбит медицинский термометр? Плотность раствора примите равной 1,1 г/см³.



Рис. 22.3. Мор рыбы, отравленной токсинами

Источник: http://ukr-ua-shop.com/publ/amway/chem_vredny_fosfatnye_poroshki/4-1-0-39

№ 22.12 [В]. Какую массу HgS ($\text{IP} = 4 \cdot 10^{-53}$) следует взять для насыщения всей воды океанов, объем которой равен $1,3 \cdot 10^{21}$ л? В каком объеме насыщенного раствора содержится один ион Hg^{2+} ?

№ 22.13 [В]. На предприятии была недостаточно полно проведена нейтрализация раствора серной кислоты из отходов аккумуляторного цеха. Раствор, содержащий 4,9 кг серной кислоты, попал в пруд емкостью 10 000 м³. Погибла вся рыба (рис. 22.3). Определите кислотность получившейся воды в пруду.

№ 22.14 [С]. Самым дешевым реагентом для нейтрализации кислотных промышленных стоков является гидроксид кальция. Его используют либо в виде непрозрачного «из-

весткового молока» — суспензии раствора гидроксида кальция, либо в виде прозрачного раствора — «известковой воды». Рассчитайте, какова будет величина водородного показателя в растворе с концентрацией гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, равной 0,02 моль/л. Сколько такого раствора необходимо для нейтрализации количества серной кислоты, указанного в предыдущей задаче?

№ 22.15 [D]. В зоне заражения Чернобыльской АЭС в воды озера Глубокое попал радиоактивный изотоп ^{137}Cs с периодом полураспада, равным 30 лет, и образовал раствор с активностью, равной 5,3 Бк/л (рис. 22.4).



Рис. 22.4. Измерение радиоактивного фона на берегу зараженного радионуклидами озера

Источник: <http://maxpark.com/community/14/content/2203248>

Сколько литров чистой воды нужно добавить к 1 л воды из озера Глубокое в 2015 г., чтобы содержание в ней изотопа ^{137}Cs не превышало допустимую концентрацию $3 \cdot 10^{-13}$ г/л? При расчетах примите, что активность 1 г радиоактивного изотопа $^{137}\text{Cs}^*$ равна 3,2 ТБк.

Глава 23

ХИМИЯ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

После усвоения материала главы 23 студент должен:

знать

- как использовать при решении задач знания о наноуровне структуры веществ;
- как использовать при решении задач сведения о конструкционных наноматериалах;

уметь

- устанавливать связь между строением и конструкционными свойствами наномолекул и наночастиц;

- увязывать решение задач «зеленой химии» и нанохимической технологии;

владеть

- навыками решения задач с учетом требований нанотехнологии;
 - методами решения задач с учетом использования малоотходной и малоэнергетической технологий технологических процессов.
-

Основные понятия

Пространственная область **нанотехнологии** — 10^{-9} м — хорошо освоенный химией масштаб. Именно в такой области протекает большинство элементарных актов химических взаимодействий. С этим «рабочим пространством» граничит область протекания процессов коллоидной химии. Однако отличием нанохимии от таких классических областей научной химии, как физическая и коллоидная химия, является принципиально важный факт: *операции нанохимии в области нанопревращений являются целенаправленными*. В представлениях классической термодинамики и кинетики химическая система испытывает огромное количество элементарных актов, а в представлениях нанохимии *каждый элементарный акт рассматривается как отдельная технологическая операция*.

Становится все более очевидно, что химическая нанотехнология является источником решения большинства проблем «зеленой химии». При освоении технологами наноуровня важнейшей особенностью развития становится *малоресурсность*. Это означает, что земная цивилизация перестает быть зависимой от природных ископаемых.

До недавнего времени экологическая химия представляла собой по существу *химию окружающей среды* и защищала природу тем, что изучала источники, распространение, устойчивость и последствия воздействия химических загрязнителей. При этом основные направления химических решений были такими: *уничтожать загрязнители*, поступившие в окружающую среду, *локализовать их распространение* или *ограничивать их появление*.

Сегодня набирает силу качественно новый поход — *химия для сохранения окружающей среды*. Казалось бы, это соответствует и прежнему пониманию экологической химии. Однако отличие есть, и принципиальное. При традиционном подходе риски, связанные с химическим производством, стараются *минимизировать* или каким-то образом *нейтрализовать*. Новый подход требует получать нужное вещество современным способом так, чтобы *не нанести вред окружающей среде ни при его получении, ни при его использовании*.

Основа предлагаемого подхода — подбор исходных материалов и создание таких технологий, которые позволяют вообще исключить использование вредных веществ и появление выброса отходов, небезопасных для окружающей среды. Прежде всего это касается основ химического производства, в которых происходят существенные изменения.

Во-первых, замена традиционных углеводородных источников энергии экологически приемлемыми — «зелеными»: водородная технология; топливные элементы; биодизель; энергосберегающие технологии.

Во-вторых, внедрение в производство «мягких» химических технологий: микрореакторная техника; микроволновая технология; химия высоких энергий; новые регулирующие устройства; устройства для топливных элементов.

В-третьих, использование возобновляемых ресурсов: крахмал, целлюлоза, сахар; принципиально новые поверхностно-активные вещества; использование биомассы и биоотходов.

В-четвертых, применение «мягких» методов химико-технологического синтеза: микрогетерогенный катализ; гомогенный катализ; ферментативный катализ; альтернативные растворители; новые реагенты; новые принципы технологии очистки стоков.

Примеры решения задач

№ 23.1 [В] (учебник, № 23.3). Каковы принципы работы квантового компьютера?

Ответ. Первое принципиальное отличие квантового компьютера состоит в том, что он работает по сравнению с обычными вычислительными системами на небольшом числе атомов. Его процессор использует *кубиты* — двухуровневый элемент для хранения и преобразования информации. В отличие от классического бита кубит, кроме двух собственных состояний (обозначаемых 0 или 1), может находиться в их *суперпозиции*.

Технологически для создания кубитов необходимы такие физико-химические объекты, как *квантовые точки*. Этот нанообъект подобен изолированному атому. Его электроны имеют дискретный энергетический спектр, который может быть целенаправленно изменен варьированием его состава и структуры. Примеры квантовых точек приведены на рис. 23.3 и 23.4 в учебнике.

№ 23.2 [А] (учебник, № 23.6). Приведите примеры молекулярных объектов из графена.

Ответ. Графен можно представить как одну плоскость атомов углерода, отделенную от графита. Листы графена могут быть свернуты в нанотрубки — протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до не-

скольких десятков нанометров и длиной в несколько сантиметров. Имеются сообщения о применении нанотрубок в электронике, химическом катализе, медицине и других областях. В 2007 г. в Швейцарии началось освоение технологии серийного производства наноподшипников с применением нанотрубок.

Разновидность нанотрубок, которая называется нанорожки, используется как аккумулятор для хранения водорода. Нанорожки представляют собой короткие одностенные трубки с одним открытым концом в форме цветков диаметром до 100 нм. Они поглощают значительные количества водорода и относительно дешевы. В процессе эксплуатации они не деградируют и поэтому не требуют никакой регенерации. Уже сейчас существуют промышленные разработки автомобильных аккумуляторов для водорода.

№ 23.3 [А] (учебник, № 23.5, 23.7). Какие классы химических соединений могут использоваться в наномеханике для создания аналогов колеса? Рассчитайте молекулярную массу колеса нанокара.

Ответ. Как показала практика, наиболее приемлемой формой колеса в наноструктурах являются фуллерены с молекулярной формулой C_{60} . Они удобны своей шарообразной формой. Молекулярная масса $M(C_{60})$ одного такого колеса, как несложно подсчитать, составляет $M(C_{60}) = 60 \cdot 12 = 720$ г/моль.

№ 23.4 [А] (учебник, № 23.8). Какие нанотехнологические усовершенствования делают более эффективной работу элементов химических источников тока?

Ответ. Американские ученые создали литий-ионный аккумулятор, способный заряжаться и разряжаться за несколько секунд. Это открывает перспективу создания мощных электродвигателей для электромобилей. Основу такого аккумулятора составляет смешанный фосфат лития и железа $LiFePO_4$ в форме наноразмерных гранул.

№ 23.5 [В] (учебник, № 23.9). Что такое мягкие химические технологии и какую роль играют нанотехнологии в их реализации?

Ответ. Мягкие химические технологии включают в себя несколько компонентов. Во-первых, *мягкие методы синтеза* с использованием экологически безопасных реагентов и растворителей, не являющихся органическими (например, использование углекислого газа в сверхкритическом состоянии). Во-вторых, *микрореакторную технику* — принципиально новые регулирующие устройства для реакций на наноуровне (например, использование в качестве химических реакторов нанотрубок). В Китае с применением нанотехнологии с использованием нанотрубок был осуществлен синтез этанола практически со 100%-ным выходом. В-третьих, *использование возобновляемых ресурсов* для получения энергии и полупродуктов для наносинтеза. Уже на сегодняшний день расширен спектр продуктов, получаемых из растительных веществ.

№ 23.6 [А] (учебник, № 23.10). Какие молекулы могут выполнять роль «зубьев» в наноразмерной шестеренчатой передаче?

Ответ. В учебнике во введении приведен редуктор из 15 342 атомов. Роль зубьев шестеренок в таком редукторе играют молекулы бензола C_6H_6 , прикрепленные к нанотрубкам. Причем сами нанотрубки могут быть различного диаметра.

Задачи для самостоятельного решения

№ 23.7 [А]. Рекордная для Европы кислотность атмосферных осадков была зафиксирована в 1974 г. в Шотландии. Водородный показатель в воде атмосферных осадков имел значение $\text{pH} = 2,25$. Рассчитайте в этом рекордном дожде молярную концентрацию катионов водорода $[\text{H}^+]$.

№ 23.8 [D]. Одной из бытовых новинок последнего времени являются кухонные ножи (рис. 23.1) из диоксида циркония.

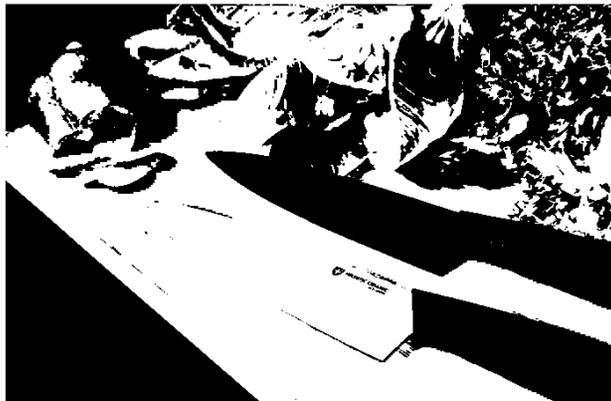


Рис. 23.1. Керамические ножи из диоксида циркония

Источник: www.helvetic-ceramic.com/about.php?lang=ru

Вот что пишет о них компания *Helvetic Group*, ведущий швейцарский производитель: «Циркон, предназначенный для изготовления и японских, и европейских керамических ножей, отправляют на китайские заводы, где из него производят белый порошок — диоксид циркония. На заводах по производству ножей диоксид циркония прессуется в пластины в форме лезвия под давлением около 300 т. Получившиеся заготовки обжигают в печи при температуре 1400°C в течение 48 ч. На выходе хрупкие пластины превращаются в легкую и прочную керамику тверже самой прочной стали. Твердость дамасской стали равна 6,3 балла по шкале Мооса, а твердость керамических лезвий равна 8,6 балла!» (источник: www.helvetic-ceramic.com/technology.php?lang=ru).

Попробуйте раскрыть принципиальную химическую схему производства диоксида циркония для изготовления ножей, исходя из того, что на первой стадии производства природный минерал циркон (ZrSiO_4) спекается с мелом, а получившийся пек выщелачивается раствором слабой соляной кислоты. На практике принципиальная схема усложняется, поскольку пек может содержать цирконаты (прежде всего цирконат кальция CaZrO_3), которые растворяются только в крепкой соляной кислоте. Напишите уравнения соответствующих реакций.

№ 23.9 [B]. Перспективными направлениями развития «зеленой химии» считаются биоинженерия и биотехнология. Определите, к какому направлению из перечисленных в разделе «Основные понятия» четырех относятся промышленное получение соединений с использованием микроорганизмов, вирусов, трансгенных растений и животных; получение биотоплива и биополимеров из растительного сырья. Обоснуйте свой выбор.

№ 23.10 [B]. Азотфиксирующие бактерии, обитающие в подпочвенном слое Земли, ежегодно в результате годового цикла кругооборота азота в природе вырабатывают 300 000 000 т аммиака. При растворении в поч-

венных водах аммиак снижает кислотность почв. Определите количество молей ионов водорода H^+ , которое может быть нейтрализовано таким количеством аммиака.

№ 23.11 [В]. Если разбит ртутный термометр, то разлившуюся ртуть можно собрать медной проволокой или пластинкой из меди, а также алюминиевой фольгой и даже обыкновенной бумагой. Собранную ртуть обязательно обезвреживают, обрабатывая впитавшие ртуть вещества концентрированной азотной кислотой (под тягой!). Какое количество молей азотной кислоты необходимо для нейтрализации 19,5 г ртути из разбившегося термометра? Каков объем выделившегося при этом газа?

№ 23.12 [В]. Щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$ открыл в 1779 г. немецкий химик Иоганн Христиан Виглеб, обрабатывая соляной кислотой оксалат калия $K_2C_2O_4$, выделенный из сока щавеля и кислицы. При выпаривании водного раствора Виглеб получил кристаллогидрат белого цвета состава $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Определите массу кислоты, содержащейся в 100 г этого кристаллогидрата. Напишите уравнения реакций гидролиза оксалата калия и проанализируйте влияние добавления соляной кислоты в раствор оксалата калия на состояние равновесия реакции гидролиза.

№ 23.13 [В]. Разбитый ртутный термометр выбросили в пруд, имеющий объем 100 м^3 . Через 4 месяца из 20,5 г ртути, содержавшейся в разбитом термометре, 5% перешло в раствор в виде ионов ртути Hg^{2+} . Определите количество вещества и массу катионов ртути в воде пруда. Представляет ли опасность вода, содержащая такое количество ртути? Предельно допустимая концентрация (ПДК) этого металла в воде равна $C(\text{ПДК}) = 0,01 \text{ г/м}^3$.

Рекомендованная литература

Основная литература

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — 7-е изд. — М. : Высшая школа, 2009.
2. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Юрайт, 2015.
3. *Горбунов, А. И.* Химия / А. И. Горбунов, Г. Г. Филиппов, В. И. Федин. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007.
4. *Еремин, В. В.* Химия. 10 класс. Базовый уровень : учебник для общеобразовательных учреждений / В. В. Еремин [и др.]. — М. : Дрофа, 2007.
5. *Ермолаева, В. И.* Химия элементов : учеб. пособие / В. И. Ермолаева, В. М. Горшкова, Л. Е. Слынько. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007.
6. *Имашев, У. Б.* Основы органической химии : учебник для вузов / У. Б. Имашев. — М. : КолосС, 2011.
7. *Коровин, Н. В.* Общая химия / Н. В. Коровин. — 11-е изд. — М. : Высшая школа, 2009.
8. *Кузьменко, Н. Е.* Учебное пособие по химии. Школьный курс / Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков. — М. : Оникс 21 век ; Мир и образование, 2005.
9. *Лебедев, Ю. А.* Химия : учебник для бакалавров / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. — 2-е изд. — М. : Юрайт, 2016.
10. *Фадеев, Г. Н.* Решение задач по курсу «Химия» для нехимических вузов. Ч. 2 / Г. Н. Фадеев [и др.]. — М. : Дом педагогики, 2008.
11. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2009.
12. *Шабаров, Ю. С.* Органическая химия / Ю. С. Шабаров. — СПб. : Лань, 2011.
13. *Яковешин, Л. А.* Химический эквивалент. Справочник / Л. А. Яковешин. Химический портал Севастопольского национального технического университета. URL: www.sev-chem.narod.ru/spravochnik/teoriya/eq.htm.

Дополнительная литература

14. *Афанасьев, Б. Н.* Физическая химия / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — СПб. : Лань, 2012.
15. *Бадаев, Ф. З.* Общая химия : учеб. пособие / Ф. З. Бадаев. — М. : Изд-во МГИУ, 2012.
16. *Бахметьева, Л. М.* Окислительно-восстановительные реакции : учеб. пособие / Л. М. Бахметьева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина. — 2-е изд. — Самара : Универс-групп, 2005.
17. *Будяк, Е. В.* Общая химия / Е. В. Будяк. — СПб. : Лань, 2011.
18. *Горшков, В. И.* Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — М. : БИНОМ, 2011.
19. *Гуров, А. А.* Химия / А. А. Гуров [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.

20. *Еремин, В. В.* Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч. Ч. 1. Теория / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская. — М. : БИНОМ, 2012.
21. *Еремин, В. В.* Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч. Ч. 2. Задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская. — М. : БИНОМ, 2012.
22. Лабораторный практикум по курсу химии для технических университетов. Ч. 1, 2 : метод. указания / С. Л. Березина [и др.] ; под ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
23. *Павлов, Н. Н.* Общая и неорганическая химия / Н. Н. Павлов. — СПб. : Лань, 2011.
24. *Пресс, И. А.* Основы общей химии / И. А. Пресс. — СПб. : Лань, 2012.
25. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Юрайт, 2014.
26. Справочник по конструкционным материалам / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под ред. Б. Н. Арзамасова, Т. В. Соловьевой. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006.
27. Химия / Л. Н. Блинов [и др.]. — СПб. : Лань, 2012.

Электронные учебные пособия

28. *Ермолаева, В. И.* Современная химия в техническом университете. Химия элементов и их соединений : электронное учебное пособие / В. И. Ермолаева [и др.]. — ФГУП НТЦ «Информрегистр». № 0320801585, от 04.08.2008.
29. Справочник СевХимПортала : электронный справочник. URL: www.sev-chem.narod.ru/spravochnik/7.htm.

Приложение

Таблица П1

Исключения из $(n + l)$ -правила для первых 86 элементов

Элемент	Электронная конфигурация	
	по правилу $(n + l)$	фактическая
Cr ($Z = 24$)	[Ar] $4s^23d^4$	$4s^13d^5$
Cu ($Z = 29$)	[Ar] $4s^23d^9$	$4s^13d^{10}$
Nb ($Z = 41$)	[Ar] $5s^24d^3$	$5s^14d^4$
Mo ($Z = 42$)	[Kr] $5s^24d^4$	$5s^14d^5$
Tc ($Z = 43$)	[Kr] $5s^24d^5$	$5s^14d^6$
Ru ($Z = 44$)	[Kr] $5s^24d^6$	$5s^14d^7$
Rh ($Z = 45$)	[Kr] $5s^24d^7$	$5s^24d^8$
Pd ($Z = 46$)	[Kr] $5s^24d^8$	$5s^04d^{10}$
Ag ($Z = 47$)	[Kr] $5s^24d^9$	$5s^24d^{10}$
La ($Z = 57$)	[Xe] $6s^24f^15d^0$	$6s^24f^05d^1$
Ce ($Z = 58$)	[Xe] $6s^24f^25d^0$	$6s^24f^15d^1$
Gd ($Z = 64$)	[Xe] $6s^24f^85d^0$	$6s^24f^75d^1$
Ir ($Z = 77$)	[Xe] $6s^24f^{14}5d^7$	$6s^04f^{14}5d^9$
Pt ($Z = 78$)	[Xe] $6s^24f^{14}5d^8$	$6s^14f^{14}5d^9$
Au ($Z = 79$)	[Xe] $6s^24f^{14}5d^9$	$6s^14f^{14}5d^{10}$

**Кларки химических элементов по Дж. Грину, в г/т вещества литосферы.
В скобках — данные других авторов (КХЭ. Т. 2. С. 594)**

1	H	1300 (1400)	47	Ag	0,1
2	He	0,003	48	Cd	0,15 (0,2)
3	Li	65 (30)	49	In	0,11 (0,1)
4	Be	3,5 (< 2)	50	Sn	40 (3)
5	B	3	51	Sb	1 (0,2)
6	C	320	52	Te	0,0018 (0,002)
7	N	46,3 (46)	53	I	0,3
8	O	466 000	54	Xe	$2 \cdot 10^{-3}$
9	F	700	55	Cs	7
10	Ne	$7 \cdot 10^{-5}$	56	Ba	250 (400)
11	Na	28 300	57	La	19,6 (18)
12	Mg	20 900	58	Ce	24,7 (46)
13	Al	81 300	59	Pr	5,5 (6)
14	Si	277 200	60	Nd	18,1 (24)
15	P	1180	61	Pm	—
16	S	750 (520)	62	Sm	6,5 (7)
17	Cl	314 (200)	63	Eu	1,1 (1)
18	Ar	0,01	64	Gd	6,4 (6)
19	K	27 000 (25 960)	65	Tb	0,9
20	Ca	36 300	66	Dy	4,5 (5)
21	Sc	5	67	Ho	1,2 (1)
22	Ti	4400	68	Er	2,5
23	V	150 (110)	69	Tu	0,2
24	Cr	200	70	Yb	2,7 (3)
25	Mn	1000	71	Lu	0,8
26	Fe	50 000	72	Hf	4,5 (5)
27	Co	23	73	Ta	2,1 (2)
28	Ni	80	74	W	1,5 (1)
29	Cu	70 (45)	75	Re	0,001
30	Zn	51 (65)	76	Os	0,005 (0,001)
31	Ga	15	77	Ir	0,001
32	Ge	1,5 (2)	78	Pt	0,005
33	As	5 (2)	79	Au	0,005
34	Se	0,09	80	Hg	0,007 (0,5)
35	Br	1,62 (3)	81	Tl	1,3 (1)
36	Kr	$1,6 \cdot 10^{-5}$	82	Pb	15
37	Rb	350 (120)	83	Bi	0,2
38	Sr	300 (450)	84	Po	$3 \cdot 10^{-10}$
39	Y	17 (40)	85	At	—
40	Zr	220 (160)	86	Rn	—
41	Nb	24	87	Fr	—
42	Mo	2,5 (1)	88	Ra	$1,3 \cdot 10^{-6}$
43	Tc	—	89	Ac	$3 \cdot 10^{-10}$
44	Ru	0,005 (0,031)	90	Th	11,5 (10)
45	Rh	0,001	91	Pa	$8 \cdot 10^{-7}$
46	Pd	0,010	92	U	4 (2)

Растворимость неорганических веществ в воде при 25°C

Ионы	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
Ag ⁺	М	Т	Т	Т	Р	Р	—	Т	Т	М	Т	Т
Al ³⁺	М	—	—	Р	М	Р	Т	Т	—	Р	—	Т
Ba ²⁺	Р	Р	Т	Р	М	Р	Р	Т	Р	Т	Т	Т
Be ²⁺	М	—	Т	Р	Р	Р	Т	Т	-	Р	—	Т
Ca ²⁺	Р	Р	Т	Р	Т	Р	М	Т	Р	М	Т	Т
Cd ²⁺	Р	М	—	Р	Р	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Co ²⁺	Р	Т	Т	Р	Р	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Cr ³⁺	—	Т	—	Р	М	Р	Т	Т	—	Р	—	Т
Cs ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cu ²⁺	Р	Т	Т	Р	Р	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Fe ²⁺	Р	Т	Т	Р	М	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Fe ³⁺	—	Т	—	Р	Т	Р	Т	Т	—	Р	—	Т
H ⁺	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Т
Hg ²⁺	Р	Р	—	Р	—	Р	—	Т	Т	Р	Т	—
K ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Li ⁺	Р	Р	Т	Р	Т	Р	Р	Т	Р	Р	Р	Р
Mg ²⁺	Р	Т	М	Р	М	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Mn ²⁺	Р	Т	Т	Р	Р	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
NH ₄ ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—
Na ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ni ²⁺	Р	Т	Т	Р	Р	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т
Pb ²⁺	Р	Т	Т	М	М	Р	Т	Т	Т	Т	Т	Т
Zn ²⁺	Р	Т	Т	Р	М	Р	Т	Т	Т	Р	Т	Т

Примечание. Р — растворимые (> 10 г/л H₂O); М — малорастворимые (0,01–10 г/л H₂O); Т — труднорастворимые (< 0,01 г/л H₂O); прочерк — полностью гидролизуются или не существуют.

Средний химический состав морской воды

Элемент	ω, %						
O	85,70	F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Sn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	As	$1,3 \cdot 10^{-8}$
H	10,80	Si	$3,0 \cdot 10^{-5}$	U	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Ge	$6,0 \cdot 10^{-9}$
Cl	1,90	Rb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	V	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Se	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Na	1,05	Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Ni	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$3,0 \cdot 10^{-9}$
Mg	$1,3 \cdot 10^{-1}$	N	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Pb	$3,0 \cdot 10^{-9}$
S	$8,8 \cdot 10^{-2}$	P	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Ho	$3,0 \cdot 10^{-9}$
Ca	$4,0 \cdot 10^{-2}$	I	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Th	$1,0 \cdot 10^{-9}$
K	$3,8 \cdot 10^{-3}$	Ba	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$3,7 \cdot 10^{-7}$	Au	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Br	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$3,0 \cdot 10^{-8}$	La	$2,9 \cdot 10^{-10}$
C	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Ce	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Sr	$0,8 \cdot 10^{-3}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Eu	$1,0 \cdot 10^{-10}$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Cu	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Su	$1,0 \cdot 10^{-8}$	Ra	$1,0 \cdot 10^{-14}$

Таблица П5

Примеры связи типа гибридизации орбиталей комплексообразователя с геометрией комплекса

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	Треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	Тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2 - y^2)$	5	Квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2, d^2sp^3	6	Октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	Пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Источник: www.alhimik.ru/compl_soed/gl_6.htm

Соответствия между значениями глубинного показателя скорости коррозии, баллами шкалы и группами коррозионной стойкости металлов

Глубинный показатель скорости коррозии $r_{\text{глуб}}$, мм/год	Коррозионная стойкость металлов	
	балл	группа
< 0,001	1	Совершенно стойкие
0,001–0,005	2	Весьма стойкие
0,005–0,01	3	
0,01–0,05	4	Стойкие
0,05–0,1	5	
0,1–0,5	6	Пониженно-стойкие
0,5–1,0	7	
1,0–5,0	8	Малостойкие
5,0–10,0	9	
> 10,0	10	Нестойкие

Примечание. Коррозионная стойкость металлов оценивается при $r_{\text{глуб}} \geq 0,5$ мм/год по группам, при $r_{\text{глуб}} < 0,5$ мм/год – по баллам.

Значения коэффициента Пиллинга – Бедворса

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
Li	Li ₂ O	0,57	Hf	HfO ₂	1,69	Cu	Cu ₂ O	1,67
Na	Na ₂ O	0,57	V	V ₂ O ₃	1,66	Cu	CuO	1,74
K	K ₂ O	0,45	Nb	Nb ₂ O ₃	2,86	Zn	ZnO	1,58
Rb	Rb ₂ O	0,45	Nb	NbO	1,57	Cd	CdO	1,27
Cs	Cs ₂ O	0,42	Ta	Ta ₂ O ₃	2,38	Hg	HgO	–
Fr	Fr ₂ O	< 1	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Al	Al ₂ O ₃	1,37
Be	BeO	1,67	Mo	MoO ₃	3,24	Ga	Ga ₂ O ₃	1,10
Mg	MgO	0,79	W	WO ₃	3,38	In	In ₂ O ₃	1,27
Ca	CaO	0,63	Fe	FeO	1,78	Tl	Tl ₂ O	1,29
Sr	SrO	0,66	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14	Tl	Tl ₂ O ₃	1,32
Ba	BaO	0,74	Os	OsO ₄	6,14	Ge	GeO ₂	1,63
Ra	RaO	< 1	Co	CoO	1,81	Sn	SnO ₂	1,33
Sc	Sc ₂ O ₃	1,44	Ir	IrO ₂	8,29	Sn	SnO	1,03
Y	Y ₂ O ₃	1,18	Ni	NiO	1,52	Sb	Sb ₂ O ₃	1,54
La	La ₂ O ₃	1,19	Pd	PdO ₂	1,66	Sb	Sb ₂ O ₅	1,13
Zr	ZrO ₂	1,60	Pt	PtO ₂	2,45	Pb	PbO	1,15

Произведения растворимости соединений (при 25°C)

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	HgS*	$4,0 \cdot 10^{-58}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂ *	$5,0 \cdot 10^{-19}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	Fe ₂ S ₃ *	$1,0 \cdot 10^{-88}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2 \cdot 10^{-15}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	NiS*	$1,1 \cdot 10^{-27}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$2,12 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$

* ПР определены при 20°C.

Стандартные окислительно-восстановительные электродные потенциалы

Элемент	Реакция	φ ⁰ , В
Ag	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,290
	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
	$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040
	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,344
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,600
	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799
	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	1,173
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,350
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,310
	$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,070
	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,663
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,471
	$\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,262
As	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3$	-0,600
Au	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,610
	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,498
	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,692
B	$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,040
	$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165

Элемент	Реакция	φ^0 , В
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,905
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0,460
	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,215
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,371
Br	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,500
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,610
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,760
	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e = 2\text{Br}^-$	1,065
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,590
C	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,070
	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	-0,200
	$\text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}^+ + 4e = \text{CH}_4$	-0,132
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
	$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6e = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,590
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Cd	$\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,090
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610
	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005
	$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	0,063
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,400
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,560
	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,360
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494
Co	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	-0,840
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730
	$\text{CoCO}_3 + 2e = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,640
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,420
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,095
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,170
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,330	

Элемент	Реакция	φ^0 , В
Cr	$\text{Cr(OH)}_2 + 2e = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,400
	$\text{Cr(OH)}_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,300
	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,200
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654
	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
Cu	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,710
	$\text{Cu(CN)}_2 + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430
	$\text{Cu(OH)}_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,220
	$\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
	$\text{Cu(NH}_3)_2^+ + e = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,120
	$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070
	$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu(NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	-0,010
	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$	0,538
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,570
	$\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,609
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr}$	0,640
	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669
F	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,100
	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,870
Fe	$\text{FeS} + 2e = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,950
	$\text{Fe(OH)}_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
	$\text{FeCO}_3 + 2e = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
	$\text{Fe(OH)}_3 + e = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,560
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe(OH)}_2$	-0,057
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051
	$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,059
	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+ + e = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,271
	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,356
	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
Ge	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,150
	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	0,000

Элемент	Реакция	φ^0 , В
Н	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,130
	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,000
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Hg	$\text{HgI} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,040
	$\text{HgO(красная)} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}^+ + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{KCl(ТВ)}$	0,242
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
	$\text{HgCl}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,480
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,788
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,850
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	0,926
I	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,140
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,210
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,250
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,140
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
К	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,924
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
Mg	$\text{Mg(OH)}_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690
	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862
Mn	$\text{MnCO}_3 + 2e = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,480
	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
	$\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,600
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0,200
	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
N	$3\text{N}_2 + 2e = 2\text{N}_3^-$	-3,400
	$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HN}_3$	-3,100
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,040
	$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,740
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,460
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,150

Элемент	Реакция	φ^0 , В
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,140
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,120
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010
	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_3$	0,057
	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$	0,275
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,410
	$2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,530
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,800
	$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,850
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,864
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
	$2\text{NO}_2 + 2e = 2\text{NO}_2^-$	0,880
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,030
	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{HNO}_2$	1,090
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,116
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297
	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,360
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,450
	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,766	
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490
	$\text{NiCO}_3 + 2e = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,450
	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110
	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,116
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e = 3\text{OH}^-$	0,880
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070
P	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,120
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,890
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P(белый)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P(красный)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$	0,060

Элемент	Реакция	φ^0 , В
Pb	$\text{PbS} + 2e = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930
	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
	$\text{PbCO}_3 + 2e = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506
	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	0,365
	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
	$\text{PbF}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0,350
	$\text{PbBr}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280
	$\text{PbCl}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,248
	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,277
	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,280
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,452
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,694
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,987
	$\text{PdBr}_6^{2-} + 2e = \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,993
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
Pt	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,150
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,720
	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,730
	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,980
	$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1,045
	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,188
Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,750
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,660
	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,480
	$\text{S} + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}^-$	-0,065
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,006
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,156
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,170
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,290
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,705	

Элемент	Реакция	φ^0 , В
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675
	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{SbH}_3$	-0,510
	$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3e = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,353
	$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$	-2,077
Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,920
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,050
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,700
	$\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,200
	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0,930
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,910
	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
	$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,091
	$\text{SnCl}_6^{2-} + 2e = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$ (1 M HCl)	0,140
	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,888
Te	$\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$	-1,140
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,630
	$\text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190
	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100
Tl	$\text{TlOH} + e = \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0,344
	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0,336
	$\text{TlOH} + \text{H}^+ + e = \text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$	0,778
	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	1,252
U	$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{U} + 4\text{OH}^-$	-2,390
	$\text{U}^{3+} + 3e = \text{U}$	-1,798
	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	-0,607
V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,175
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,958
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,004
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,314

Элемент	Реакция	φ^0 , В
W	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,050
	$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,090
	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0,029
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
	$2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e = \text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,801
Y	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y}$	-2,372
Zn	$\text{ZnS} + 2e = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,220
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
	$\text{ZnCO}_3 + 2e = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,060
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441
Zr	$\text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1,570
	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1,539

Источник: Бахметьева Л. М., Пушкин Д. В., Серезкина Л. Б. Окислительно-восстановительные реакции : учеб. пособие. 2-е изд. Самара : Универс-групп, 2005. Материал адаптирован к настоящему изданию авторским коллективом.

Таблица П10

Электрохимический ряд напряжений металлов по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода

Электродная пара	Число переданных электронов	Потенциал, В	Электродная пара	Число переданных электронов	Потенциал, В
Li ⁺ /Li	1	-3,045	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	1	-0,408
Rb ⁺ /Rb	1	-2,925	Cd ²⁺ /Cd	2	-0,403
K ⁺ /K	1	-2,925	Co ²⁺ /Co	2	-0,277
Cs ⁺ /Cs	1	-2,923	V ³⁺ /V ²⁺	1	-0,256
Ba ²⁺ /Ba	2	-2,906	Ni ²⁺ /Ni	2	-0,250
Ca ²⁺ /Ca	2	-2,866	Sn ²⁺ /Sn	2	-0,136
Na ⁺ /Na	1	-2,714	Pb ²⁺ /Pb	2	-0,126
Mg ²⁺ /Mg	2	-2,363	Fe ³⁺ /Fe	3	-0,036
Be ²⁺ /Be	2	-1,8472	H ⁺ /H ₂	2	0
Al ³⁺ /Al	3	-1,662	Cu ²⁺ /Cu	2	0,337
Ti ²⁺ /Ti	2	-1,628	Cu ⁺ /Cu	1	0,521
V ²⁺ /V	2	-1,186	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1	0,771
Mn ²⁺ /Mn	2	-1,180	Ag ⁺ /Ag	1	0,799
Cr ²⁺ /Cr	2	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	2	0,854
Zn ²⁺ /Zn	2	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	2	1,190
Cr ³⁺ /Cr	3	-0,744	Au ³⁺ /Au	3	1,498
Fe ²⁺ /Fe	2	-0,440	Au ⁺ /Au	1	1,691

**Криоскопические $K_{кр}$ и эбулиоскопические $K_{эб}$ константы
некоторых растворителей**

Растворитель	$K_{кр}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$K_{эб}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Анилин	5,87	-5,96	3,2	184,4
Ацетон	2,4	-94,6	1,48	56,0
Бензол	5,1	5,4	2,57	80,2
Вода	1,86	0	0,52	100
Диэтиловый эфир	—	-116,3	2,16	35,6
Камфара	40	174,4	6,09	204
Кислота муравьиная	2,47	8,4	2,4	101
Кислота уксусная	3,9	16,55	3,07	118,5
Метилацетат	—	-98,1	2,06	56,5
Метилэтилкетон	—	-93,4	3,14	103
Нафталин	6,9	80,1	5,8	218
Нитробензол	6,9	5,7	5,27	211
Пиридин	4,97	-40	2,7	115,8
Сероуглерод	—	-111,9	2,29	46,3
Спирт бутиловый	—	-89,5	1,94	104,6
Спирт метиловый	—	-97,8	0,84	64,7
Спирт пропиловый	—	-126,2	1,73	97,3
Спирт этиловый	—	-114,15	1,2	78,4
Толуол	—	-95	3,29	110,6
Тринитротолуол	10	81	—	—
Фенол	7,3	41	3,6	188,1
Хлороформ	4,0	-63,2	3,88	61,2
Циклогексан	20,2	6,2	2,75	81,5
Четыреххлористый углерод	2,98	-23	5,3	76,3
Этилацетат	—	-83,6	2,79	75,5
Этилен бромистый	12,5	9,98	6,43	78,3

Термодинамические величины веществ при 25°С
(агрегатное состояние вещества: к — кристаллическое,
ж — жидкое, г — газообразное)

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
Ag(к)	0,00	0,00	42,69
AgBr(к)	-99,16	-94,9	107,1
AgCl(к)	-127,07	-109,7	96,11
AgI(к)	-64,2	-66,3	144,2
Ag ₂ O(к)	-30,56	-10,82	121,81
AgO(к)	-44,6	-40,8	57,78
Al(к)	0,00	0,00	28,32
Al ₂ O ₃ (к, корунд)	-1676	-1580	50,94
Au(к)	0,00	0,00	47,65
AuCl ₃ (к)	-118,4	-48,53	146,4
Ba(к)	0,00	0,00	66,94
BaO(к)	-557,9	-528,4	70,29
BaCO ₃ (к)	-1202	-1139	112,1
BaSO ₄ (к)	-1352	-1465	131,8
Be(к)	0,00	0,00	9,54
BeO(к)	-598,7	-581,6	14,1
BeCO ₃ (к)	-983,6	-944,7	199,4
Bi(к)	0,00	0,00	56,9
BiCl ₃ (к)	-379,1	-318,9	189,5
Br ₂ (ж)	0,00	0,00	152,3
Br ₂ (г)	30,92	3,14	245,35
C(алмаз)	1,83	2,85	2,38
C(графит)	0,00	0,00	5,74
CO(г)	-110,5	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
COCl ₂ (г)	-219,5	-205,3	283,6
CCl ₄ (г)	-106,7	-63,95	309,7
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,89	229,5
C ₃ H ₆ (г)	20,42	62,7	226,9
C ₃ H ₈ (г)	-104,0	-23,49	269,9
C ₄ H ₈ (г)	-0,13	71,5	307,4
C ₄ H ₁₀ (г)	-124,7	-17,15	310,0
C ₆ H ₆ (г)	82,93	129,7	269,2
C ₆ H ₆ (ж)	49	124,5	172,8
СНОН(ж)	-238,6	-166,23	126,8
СН ₃ ОН(г)	-201,2	-161,9	239,7

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
C ₂ H ₅ OH(г)	-235,3	-167,4	278,0
C ₂ H ₅ OH(ж)	-277,7	-174,76	160,7
Ca(к)	0,00	0,00	41,42
CaCO ₃ (к)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaCl ₂ (к)	-785,8	-750,2	113,8
CaO(к)	-635,5	-605,2	39,7
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	-898,5	83,4
CaSO ₄ (к)	-1424	-1318,3	106,7
CaSO ₃ · 2H ₂ O(к)	-1762,3	-1565,2	184,1
Cd(к)	0,00	0,00	51,76
CdO(к)	-256,1	-225,0	54,8
Cd(OH) ₂ (к)	-553,2	-470,2	95,4
Cl ₂ (г)	0,00	0,00	222,96
Cr(к)	0,00	0,00	23,76
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141	-1058	81,1
CrO ₃ (к)	-594,5	-505,8	72,0
CuCl(к)	-133,6	-116,0	91,2
CuCl ₂ (к)	-172,4	-131,4	118,8
CuO(к)	-165	-127,0	42,64
CuS(к)	-48,5	-48,9	66,5
F ₂ (г)	0,00	0,00	202,9
Fe(к)	0,00	0,00	27,15
FeCO ₃ (к)	-747,7	-673,9	92,88
FeCl ₂ (к)	-341,0	-301,7	120,1
FeCl ₃ (к)	-390,8	-328,7	154,4
FeO(к)	-263,8	-244,3	58,79
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,16	-740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,7	-1014,2	146,4
FeS(к)	-95,1	-97,6	67,4
H(г)	217,94	203,26	114,6
H ₂ (г)	0,00	0,00	130,58
HBr(г)	-35,98	-53,5	198,5
HCl(г)	-92,3	-95,27	186,69
HCl(р)	-166,9	-131,2	56,5
HF(г)	-268,61	-270,7	173,51
HI(г)	25,94	1,3	206,3
HNO ₃ (ж)	-174,3	-80,3	156,6
H ₂ O(г)	-241,82	-228,61	188,7
H ₂ O(ж)	-285,84	-237,2	70,08
H ₂ O(к)	-291,85	-235,5	44,1
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	-120,4	109,6
H ₂ S(г)	-20,17	-33,01	205,6

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	-690,3	156,9
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271,9	-1147,25	200,8
Hg(ж)	0,00	0,00	77,4
HgO(к)	-90,8	-58,3	70,3
HgCl ₂ (к)	-230,1	-185,8	144,35
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-264,85	-210,7	185,8
I ₂ (к)	0,00	0,00	116,73
I ₂ (г)	62,24	19,4	260,58
KCl(к)	-435,9	-408,3	82,7
K ₂ O(к)	-361,5	-333,5	94,0
KOH(к)	-425,8	-380,2	59,41
LiOH(к)	-487,8	-443,9	42,7
Li ₂ O(к)	-598,7	-562,1	37,9
Mg(к)	0,00	0,00	32,55
MgCl ₂ (к)	-641,6	-592,1	89,6
MgO(к)	-601,24	-569,4	26,94
Mg(OH) ₂ (к)	-924,7	-833,8	63,14
Mg(NO ₃) ₂ (к)	-789,6	-588,4	164,0
MgCO ₃ (к)	-1112,9	-1029,3	65,69
MgSO ₄ (к)	-1278,2	-1173,6	91,63
Mn(к)	0,00	0,00	31,76
MnO ₂ (к)	-519,4	-464,8	53,14
MnSO ₄ (к)	-1063,7	-956,0	112,1
Mo(к)	0,00	0,00	28,6
MoO ₃ (к)	-754,5	-677,6	78,2
N ₂	0,00	0,00	191,5
NH ₃ (г)	-46,19	-16,66	192,5
N ₂ H ₄ (ж)	50,4	149,2	121,3
NH ₄ OH(р)	-361,2	-254,2	165,4
NH ₄ Cl(к)	-314,4	-203,0	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-1179,3	-900,3	220,3
NO(г)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г)	33,5	51,8	240,45
N ₂ O ₄ (г)	9,66	98,28	304,3
Na(к)	0,00	0,00	51,0
NaCl(к)	-410,9	-384,0	72,33
Na ₂ O(к)	-415,9	-376,6	72,8
NaOH(к)	-427,8	-381,1	64,18
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,6	-1266,8	149,4
Na ₂ CO ₃ (к)	-1130,9	-1047,7	136,0
NaNO ₃ (р)	-446,2	-372,4	207,0
Ni(к)	0,00	0,00	29,86

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
NiO(к)	-239,7	-211,7	38,0
O ₂ (г)	0,00	0,00	205,04
O ₃ (г)	142,3	163,4	238,8
O(г)	247,5	230,1	161,0
P(к, белый)	0,00	0,00	41,1
P(к, красный)	-18,4	-13,8	22,8
PCl ₃ (г)	-306,5	-286,3	311,7
PCl ₅ (г)	-592,0	-545,2	324,6
Pb(к)	0,00	0,00	64,9
PbO(к)	-217,9	-188,5	69,45
PbSO ₄ (к)	-918,1	-811,2	147,28
PbO ₂ (к)	-276,6	-219,0	76,44
S(к, ромб.)	0,00	0,00	31,88
SO ₂ (г)	-296,9	-300,4	248,1
SO ₃ (г)	-395,2	-370,4	256,23
Si(к)	0,00	0,00	18,7
SiO ₂ (α-кварц)	-859,4	-805,2	41,84
SiCl ₄ (г)	-609,6	-569,9	331,4
SiH ₄ (г)	-61,9	-39,3	203,8
Sn(к, белый)	0,00	0,00	51,55
SnO ₂ (к)	-580,7	-418,4	52,3
Ta(к)	0,00	0,00	41,4
Ta ₂ O ₅ (к)	-2045,1	-1922,5	143,1
Ti(к)	0,00	0,00	30,6
TiCl ₄ (г)	-758,9	-714,0	353,1
TiCl ₄ (ж)	-800,0	-724,0	252,7
TiO ₂ (к, рутил)	-941,0	-881,6	50,2
W(к)	0,00	0,00	33,5
WO ₃ (к)	-840,3	-763,4	83,3
Zn(к)	0,00	0,00	41,59
ZnO(к)	-349,0	-318,2	43,5
ZnCl ₂ (к)	-415,9	-369,2	108,4
ZnS(к)	-201,0	-239,8	57,7
ZnSO ₄ (к)	-978,2	-870,2	124,6
Zr(к)	0,00	0,00	38,4

**Термодинамические величины веществ в водных растворах
при 25°C**

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
H ⁺ (водн.)	0,0	0,0	0,0
H ₃ O ⁺ (водн.)	-286	-237	69,9
Li ⁺ (водн.)	-278	-294	14
Na ⁺ (водн.)	-240	-262	60,2
K ⁺ (водн.)	-251	-282	103
Mg ²⁺ (водн.)	-462	-456	-118
Ca ²⁺ (водн.)	-543	-553	-55,2
Fe ²⁺ (водн.)	-87,9	-84,9	-113
Fe ³⁺ (водн.)	-47,7	-10,6	-293
Cu ²⁺ (водн.)	64,4	65,0	-98,7
Al ³⁺ (водн.)	-525	-481	-313
CO ₂ (водн.)	-413	-386	121
NH ₃ (водн.)	-80,8	26,6	110
NH ₄ ⁺ (водн.)	-133	-79,5	113
HCOOH (водн.)	-410	-356	164
HCOO ⁻ (водн.)	-410	-335	92
H ₂ CO ₃ (водн.)	-699	-623	191
HCO ₃ ⁻ (водн.)	-691	-587	95
CO ₃ ²⁻ (водн.)	-676	-528	-53
CH ₃ COOH (водн.)	-488	-400	—
CH ₃ COO ⁻ (водн.)	-486	-369	88
Pb ²⁺ (водн.)	1,6	-24,3	21
OH ⁻ (водн.)	-230	-157	-10,5
F ⁻ (водн.)	76,6	59,4	159
Cl ⁻ (водн.)	-167	-131	55
HCl (водн.)	-167	-131	55
I ⁻ (водн.)	-56	-52	109
SO ₄ ²⁻ (водн.)	-909	-744	18,2

**Энергия ионизации (I_1), электроотрицательность (χ)
и ковалентный радиус (r) атомов**

Номер элемента Z	Элемент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалентный радиус $r \cdot 10^{10}$, м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	по Полингу	практическая шкала	
1	H	13,12	13,60	2,15	2,7	0,371
2	He	23,72	24,58	—	—	—
3	Li	5,20	5,39	0,97	0,75	1,337
4	Be	8,99	9,32	1,57	2,08	0,96
5	B	8,01	8,30	2,01	3,66	0,82
6	C	10,87	11,26	2,55	5,19	0,771
7	N	14,03	14,54	3,04	6,67	0,75
8	O	13,14	13,62	3,44	8,11	0,74
9	F	16,81	17,42	3,98	9,915	0,706
10	Ne	20,80	21,56	—	—	—
11	Na	4,96	5,14	0,93	0,65	1,539
12	Mg	7,38	7,64	1,31	1,54	1,30
13	Al	5,77	5,98	1,61	2,40	1,248
14	Si	7,86	8,15	1,90	3,41	1,173
15	P	10,18	10,55	2,19	4,55	1,10
16	S	9,99	10,36	2,58	5,77	1,04
17	Cl	12,55	13,01	3,16	7,04	0,994
18	Ar	15,20	15,76	—	—	—
19	K	4,19	4,34	0,82	0,51	1,953
20	Ca	5,90	6,11	1,00	1,15	1,74
21	Sc	6,31	6,54	1,36	1,49	1,34
22	Ti	6,58	6,82	1,54	1,57	1,27
23	V	6,50	6,74	1,63	1,65	1,21
24	Cr	6,53	6,76	1,66	1,72	1,16
25	Mn	7,17	7,43	1,55	1,71	1,17
26	Fe	7,62	7,90	1,83	1,72	1,16
27	Co	7,58	7,86	1,88	1,83	1,09
28	Ni	7,37	7,63	1,91	1,92	1,04
29	Cu	7,45	7,72	1,90	2,30	0,87
30	Zn	9,06	9,39	1,65	1,87	1,07
31	Ga	5,79	6,00	1,81	2,38	1,26
32	Ge	7,60	7,88	2,01	3,24	1,223
33	As	9,47	9,81	2,18	4,20	1,19
34	Se	9,41	9,75	2,55	5,13	1,17
35	Br	11,42	11,84	2,96	6,13	1,141
36	Kr	13,50	14,00	—	—	—
37	Rb	4,03	4,18	0,82	0,48	2,087
38	Sr	5,49	5,69	0,95	1,05	1,91
39	Y	6,15	6,38	1,22	1,31	1,52

Номер элемента <i>Z</i>	Элемент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалентный радиус $r \cdot 10^{10}$, м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	по Полингу	практическая шкала	
40	Zr	6,60	6,84	1,33	1,40	1,43
41	Nb	6,64	6,88	—	1,43	1,40
42	Mo	6,85	7,10	2,16	1,46	1,37
43	Te	7,02	7,28	—	1,56	1,28
44	Ru	7,10	7,36	—	1,65	1,21
45	Rh	7,20	7,46	2,28	1,69	1,18
46	Pd	8,04	8,33	2,20	1,80	1,11
47	Ag	7,31	7,574	1,93	1,79	1,12
48	Cd	8,67	8,99	1,69	1,56	1,28
49	In	5,58	5,79	1,78	2,00	1,497
50	Sn	7,08	7,34	1,96	2,83	1,412
51	Sb	8,34	8,64	2,05	3,62	1,38
52	Te	8,69	9,01	—	4,38	1,37
53	I	10,09	10,45	2,66	5,25	1,333
54	Xe	11,70	12,13	—	—	—
55	Cs	3,76	3,89	0,79	0,43	2,323
56	Ba	5,03	5,21	0,89	1,01	1,98
57	La	5,38	5,58	1,10	1,17	1,71
58	Ce	5,35	5,54	1,12	1,19	1,68
59	Pr	5,27	5,46	1,13	1,20	1,66
60	Nd	5,33	5,52	1,14	1,22	1,64
61	Pm	5,36	5,55	—	1,23	1,63
62	Sm	5,44	5,64	1,17	1,24	1,61
63	Eu	5,41	5,67	—	1,23	1,62
64	Gd	5,93	6,15	1,20	1,26	1,58
65	Tb	5,65	5,86	—	1,28	1,56
66	Dy	5,73	5,94	1,22	1,30	1,54
67	Ho	5,81	6,02	1,23	1,31	1,53
68	Er	5,90	6,11	1,24	1,32	1,51
69	Tm	5,96	6,18	1,25	1,33	1,50
70	Yb	6,03	6,25	—	1,34	1,49
71	Lu	5,23	5,42	1,27	1,36	1,47
72	Hf	7,24	7,5	—	1,41	1,42
73	Ta	7,61	7,89	—	1,44	1,39
74	W	7,70	7,98	2,36	1,45	1,38
75	Re	7,60	7,88	—	1,46	1,37
76	Os	8,42	8,73	—	1,46	1,37
77	Ir	8,73	9,05	2,20	1,46	1,37
78	Pt	8,65	8,96	2,28	1,49	1,37
79	Au	8,90	9,23	2,54	1,50	1,33
80	Hg	10,07	10,44	2,00	1,51	1,32

Номер элемента Z	Элемент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалентный радиус $r \cdot 10^{10}$, м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	по Полингу	практическая шкала	
81	Tl	5,89	6,11	2,04	1,91	1,57
82	Pb	7,16	7,42	2,33	2,60	1,55
83	Bi	11,82	12,25	2,02	3,29	1,52
84	Po	8,12	8,42	—	4,03	1,49
85	At	8,7	9,0	—	4,67	1,50

Таблица П15

Константы диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 25°C

Вещество	$K_{\text{дисс}}$ МОЛЬ/Л
AgOH	$K = 9,77 \cdot 10^{-3}$
Al(OH) ₃	$K_1 = 7,41 \cdot 10^{-9}$; $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-9}$; $K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Be(OH) ₂	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,01 \cdot 10^{-9}$
Cd(OH) ₂	$K_1 = 8,13 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 4,17 \cdot 10^{-7}$
Co(OH) ₂	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 7,94 \cdot 10^{-6}$
Cu(OH) ₂	$K_1 = 6,61 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 2,19 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) ₃	$K_1 = 4,79 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Ga(OH) ₃	$K_1 = 1,05 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 3,24 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-12}$
NH ₄ OH	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
Pb(OH) ₂	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1,41 \cdot 10^{-8}$
Sn(OH) ₂	$K_1 = 3,47 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-12}$
Sn(OH) ₄	$K_1 = 1,66 \cdot 10^{-13}$; $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-14}$
Ti(OH) ₄	$K_1 = 1,02 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 3,09 \cdot 10^{-13}$
Zn(OH) ₂	$K_1 = 1,32 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 4,90 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	$K = 1,82 \cdot 10^{-16}$
H ₂ O ₂	$K = 2,40 \cdot 10^{-12}$
H ₃ AsO ₄	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,07 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 3,0 \cdot 10^{-12}$
H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,75 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
HBrO	$K = 2,06 \cdot 10^{-9}$
HCN	$K = 4,93 \cdot 10^{-10}$
HCOOH	$K = 1,78 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,27 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,68 \cdot 10^{-11}$
H ₂ C ₂ O ₄	$K_1 = 6,46 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-5}$
HClO	$K = 2,82 \cdot 10^{-8}$
HF	$K = 6,67 \cdot 10^{-4}$
HNO ₂	$K = 5,13 \cdot 10^{-4}$
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,2 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,6 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S	$K_1 = 1,05 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1,23 \cdot 10^{-13}$
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$
H ₂ SO ₄	$K_1 = 1,0 \cdot 10^3$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-2}$

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru

Учебное издание

**Лебедев Юрий Александрович,
Фадеев Герман Николаевич,
Голубев Александр Михайлович,
Шаповал Валентин Николаевич,
Степанов Михаил Борисович**

ХИМИЯ

ЗАДАЧНИК

Учебное пособие для СПО

Под общей редакцией *Г. Н. Фадеева*

Формат 70×100 1/16.
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 18,45. Заказ №

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru