

**РОСЖЕЛДОР**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Ростовский государственный университет путей сообщения»**  
**(ФГБОУ ВО РГУПС)**

---

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Учебно-методическое пособие  
для практических занятий

Ростов-на-Дону  
2017

УДК 541(07) + 06

Рецензент – доктор физико-математических наук, профессор И.Д. Петров

Общая химия: учебно-методическое пособие для практических занятий / Ю.Ф. Мигаль, С.А. Воляник, В.Н. Доронькин [и др.]; ФГБОУ ВО РГУПС. – Ростов н/Д, 2017. – 121 с. – Библиогр.: с. 120.

Содержатся сведения по основным разделам курса общей химии: классы неорганических соединений, химическая термодинамика, скорость химических реакций, химическое равновесие, строение вещества, растворы, окислительно-восстановительные реакции, электрохимия, полимеры. Приводятся примеры решения типичных задач, задачи прикладного характера по железнодорожной тематике, схемы, показывающие логическую связь химических понятий, и рекомендуемая литература.

Предназначено студентам 1-го курса всех специальностей.

Одобрено к изданию кафедрой «Химия».

© Колл. авт., 2017

© ФГБОУ ВО РГУПС, 2017

# 1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1 Основные понятия и определения

Теоретическую основу современной химии составляет атомно-молекулярное учение.

**Атом** – это наименьшая, химически неделимая частица химического элемента. Нейтральный атом состоит из положительно заряженного ядра и соответствующего этому заряду числа электронов. В нейтральном атоме число протонов в ядре равно числу электронов, движущихся вокруг ядра.

**Химический элемент** – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Атомы химических элементов могут соединяться друг с другом, образуя **простые**, состоящие из одинаковых атомов ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $P_4$ ,  $C$  и другие), или **сложные**, состоящие из атомов различных химических элементов, **вещества** ( $H_2SO_4$ ,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $NaOH$ ). Сложные вещества называют **химическими соединениями**. Для многих химических соединений справедлив **закон постоянства состава вещества** (Ж.Л. Пруст, 1808 г.) – любое вещество молекулярного строения имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

**Молекула** – наименьшая частица вещества, сохраняющая его состав и основные химические свойства.

**Ионы** – электрически заряженные частицы, образующиеся из атомов (или групп атомов) в результате присоединения или потери определенного числа электронов. *Катионы* – положительно заряженные ионы, *анионы* – отрицательно заряженные ионы.

Атом	Ион	Уравнение процесса
$Na^0$	$Na^+$ – катион	$Na^0 - 1e^- = Na^+$
$S^0$	$S^{2-}$ – анион	$S^0 + 2e^- = S^{2-}$

**Химическая формула** – символическая запись состава и простейшего численного соотношения атомов различных элементов, которые образуют химическое соединение. Качественный состав вещества обозначается символами химических элементов, количественный состав – нижними индексами у символов химических элементов, которые показывают число атомов данного элемента в соединении; если в

соединение входит один атом элемента, то индекс «единица» не записывают. Например, в состав молекулы серной кислоты  $H_2SO_4$  входят 2 атома водорода ( $H_2 \leftarrow$  индекс 2), 1 атом серы ( $S_1 \leftarrow$  не пишется) и 4 атома кислорода ( $O_4$ ).

**Химические явления**, или химические реакции, – это явления, при которых одни вещества переходят в другие, отличающиеся от исходных веществ своими свойствами; элементный состав вещества при этом не изменяется.

**Закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов, 1748 г.) – масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

**Абсолютная масса атома или молекулы** выражается в граммах, килограммах или атомных единицах массы. Например,

$$m(H) = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1 \text{ а.е.м.}$$

**Атомная единица массы (1 а.е.м.)** равна 1/12 части массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ .

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}C) \approx 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

**Относительная атомная масса элемента ( $A_r$ )** равна отношению средней массы, приходящейся на атом в природной смеси изотопов, к 1/12 части массы изотопа углерода  $^{12}C$ . Относительная атомная масса – безразмерная величина,  $A_r(Cl) = 35,453$ ;  $A_r(O) = 15,9994$ ;  $A_r(S) = 32,0660$ .

**Относительная молекулярная масса ( $M_r$ )** равна отношению средней массы, соответствующей химической формуле вещества, найденной с учетом состава природной смеси изотопов химических элементов, к 1/12 массы атома изотопа  $^{12}C$ , то есть к 1 а.е.м. Следовательно, относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс всех элементов, входящих в состав химического соединения. Для химических расчетов значения  $A_r$  и  $M_r$  часто округляют до целых чисел, за исключением некоторых случаев, например хлора (35,5). Например,  $M_r(H_2SO_4) = 1 \cdot 2 + 32 \cdot 1 + 16 \cdot 4 = 98$ .

**Моль** – количество вещества ( $n$ ,  $\nu$ ), содержащее столько же частиц вещества (атомов, молекул, ионов, электронов ...), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}C$ .

**Постоянная Авогадро ( $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ )** – число структурных единиц в одном моле любого вещества.

**Молярная масса** – масса одного моля вещества. Единица измерения – г/моль; кг/кмоль; мг/ммоль.

**Количество вещества  $n$**  («число молей») можно определить по массе или по количеству структурных единиц:

$$n = \frac{m}{M} \text{ или } n = \frac{N}{N_A},$$

где  $m$  – масса вещества,  $M$  – молярная масса вещества,  $N$  – число структурных единиц,  $N_A$  – число Авогадро.

**Закон Авогадро** – в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

**Первое следствие из закона Авогадро** – один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

При нормальных условиях (н.у.):  $T = 273,15 \text{ К}$  ( $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $P = 101\,325 \text{ Па}$  (1 атм = 760 мм ртутного столба) 1 моль идеального газа занимает объем 22,4 л. Мольные объемы реальных газов при нормальных условиях очень близки к этой величине.

Количество газообразного вещества  $n_{\text{газ}}$  находится по формуле

$$n_{\text{газ}} = \frac{V_{\text{газ}}}{V_M},$$

где  $V_{\text{газ}}$  – объем газа;  $V_M$  – мольный объем газа ( $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$  при н.у.).

**Уравнение Клапейрона – Менделеева:**

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где  $P$  – давление газа,  $V$  – объем газа,  $m$  – масса газа,  $M$  – молярная масса газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

**Валентность** – способность атома химического элемента образовывать определенное количество химических связей с атомами других химических элементов.

**Электролиты** – вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток; к электролитам относятся кислоты, основания, соли.

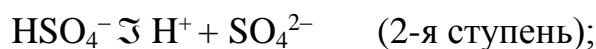
**Неэлектролиты** – вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток.

**Электролитическая диссоциация** – распад электролита на ионы при растворении или плавлении. Диссоциация – обратимый процесс; обратный процесс называется ассоциацией.

**Кислота** – электролит, при диссоциации которого образуются только катионы водорода  $\text{H}^+$  и анионы кислотного остатка.



Многоосновные кислоты – кислоты, в состав которых входят несколько атомов водорода; многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

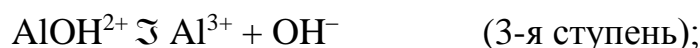
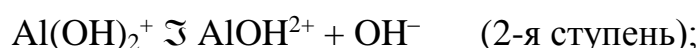
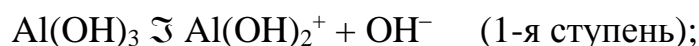


Диссоциация многоосновных кислот преимущественно протекает по первой ступени.

**Основание** – электролит, при диссоциации которого образуются только гидроксид-анионы  $\text{OH}^-$  и катионы металла или аммония.



Многокислотные основания – основания, в состав которых входит несколько гидроксид-анионов  $\text{OH}^-$ , они диссоциируют ступенчато:



Диссоциация многокислотных оснований преимущественно протекает по первой ступени.

**Средняя соль** – электролит, при диссоциации которого образуется катион металла или аммония и анион кислотного остатка:



**Кислая соль** – электролит, при диссоциации которого образуются катион металла и анион кислотного остатка, содержащий атом водорода. Анион кислотного остатка участвует в процессе вторичной диссоциации:



**Основная соль** – электролит, при диссоциации образуются катион, состоящий из металла и гидроксогрупп, и анион кислотного остатка. Гидроксокатион металла также способен к диссоциации:



**Оксиды** – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых атом кислорода в степени окисления  $-2$ . Оксиды относятся к неэлектролитам и в растворах не диссоциируют.

## Ионные уравнения

В растворах многие реакции протекают между ионами; реакции могут быть обратимыми и необратимыми.

### Обратимая реакция

– в молекулярном виде:



– в ионном виде:



Набор ионов в левой и правой части приведенного уравнения одинаков.

**Необратимо** реакции протекают в том случае, если образуются нерастворимые (1), малодиссоциирующие (2) или газообразные (3) продукты, то есть происходит удаление некоторых продуктов реакции из сферы реакции.

в молекулярном виде	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow,$
в полном ионном виде	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{AgCl}\downarrow$
в сокращенном ионном виде	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$
в молекулярном виде	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
в полном ионном виде	$2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} =$ $= 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
в сокращенном ионном виде	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
в молекулярном виде	$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
в полном ионном виде	$2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} =$ $= 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
в сокращенном ионном виде	$2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{H}_2\text{S}\uparrow$

## 2.1 Классы неорганических соединений

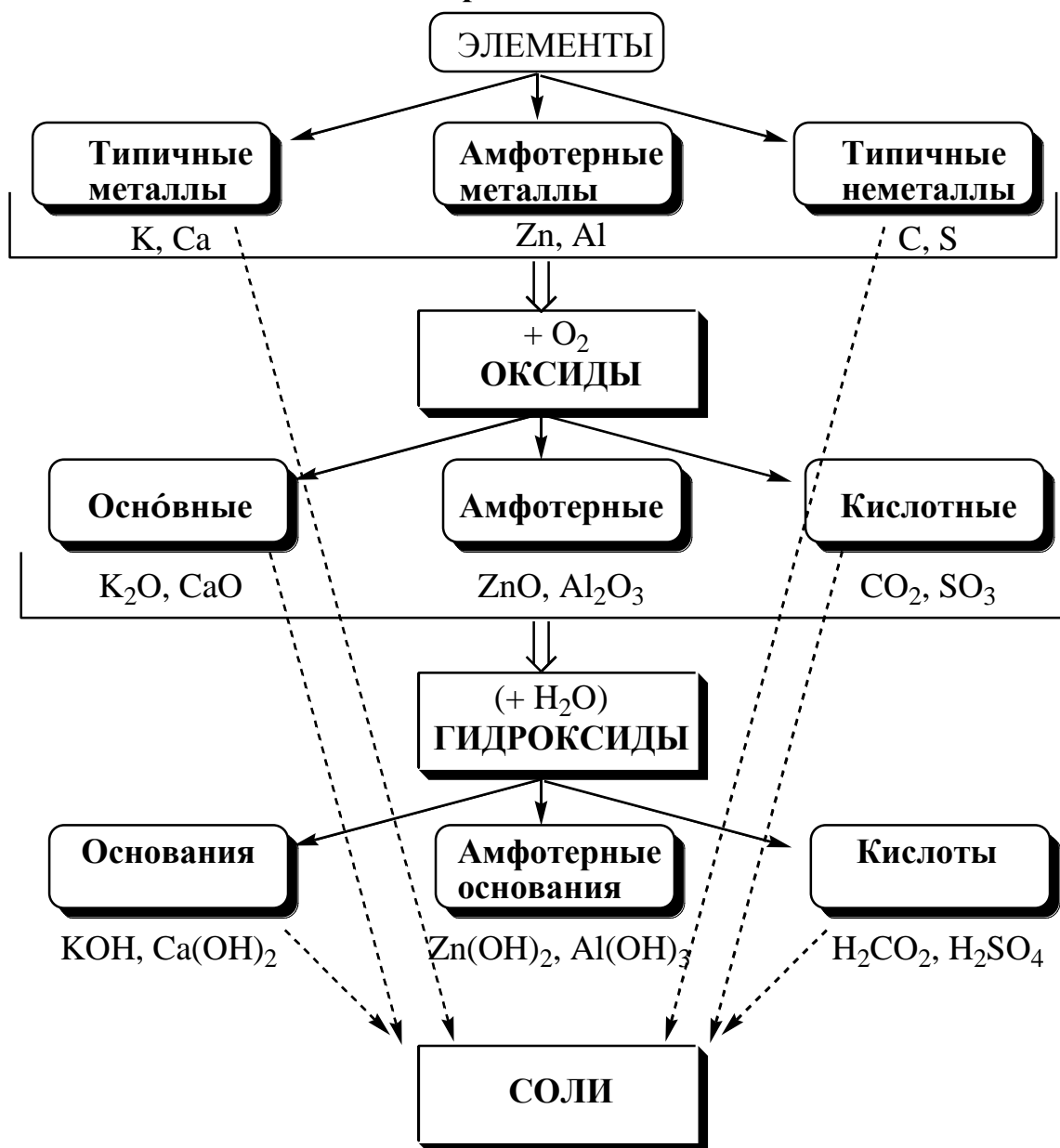


Рис. 2.1. Основные классы неорганических соединений и их взаимосвязь

**Основы номенклатуры неорганических соединений можно изложить следующим образом:**

1 Атомы неметаллов в бинарных соединениях (кроме соединений с водородом) называют, добавляя суффикс **-ИД** к латинскому названию элемента, например: O<sup>-2</sup> – оксид, Cl<sup>-</sup> – хлорид, I<sup>-</sup> – йодид, N<sup>-3</sup> – нитрид, P<sup>-3</sup> – фосфид, S<sup>-2</sup> – сульфид и т. д.

2 Формулы большинства сложных неорганических веществ записывают в последовательности «от катиона к аниону» в солях, основаниях и кислотах, например, Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>-2</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup><sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. В



водородных соединениях элементов главных подгрупп IV и V групп на первом месте ставится этот элемент, а затем водород:  $\text{CH}_4$  – метан,  $\text{SiH}_4$  – силан,  $\text{NH}_3$  – аммиак,  $\text{PH}_3$  – фосфин,  $\text{AsH}_3$  – арсин и другие.

В России названия оксидов, оснований и солей часто составляют «от аниона к катиону», называя справа налево входящие в это соединение атомы или группы и указывая степень окисления главного (центрального) элемента, если она может иметь разные значения в различных веществах<sup>1</sup>. Например:  $\text{MgO}$  – оксид магния,  $\text{SO}_2$  – оксид серы(IV),  $\text{SO}_3$  – оксид серы(VI),  $\text{FeCl}_2$  – хлорид железа(II),  $\text{FeCl}_3$  – хлорид железа(III),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – гидроксид меди(II),  $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$  – сульфат гидроксоцинка (или гидрокосульфат цинка),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат аммония.

Таблица 2.1

Названия некоторых неорганических веществ и анионов или катионов, входящих в их состав

Формула соединения	Название соединения	Формула кислотного остатка, аниона или катиона и их название
$\text{HNO}_2$	азотистая кислота	$\text{NO}_2^-$ – нитрит
$\text{HNO}_3$	азотная кислота	$\text{NO}_3^-$ – нитрат
$\text{NH}_3$	аммиак	$\text{NH}_4^+$ – аммоний
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	кремниевая (метакремниевая) кислота	$\text{SiO}_3^{2-}$ – силикат
$\text{HMnO}_4$	марганцевая кислота	$\text{MnO}_4^-$ – перманганат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	сернистая кислота	$\text{SO}_3^{2-}$ – сульфит
$\text{H}_2\text{SO}_4$	серная кислота	$\text{SO}_4^{2-}$ – сульфат
$\text{H}_2\text{S}$	сероводородная кислота	$\text{S}^{2-}$ – сульфид
$\text{H}_2\text{CO}_3$	угольная кислота	$\text{CO}_3^{2-}$ – карбонат
$\text{HClO}_4$	хлорная кислота	$\text{ClO}_4^-$ – перхлорат
$\text{HClO}_3$	хлорноватая кислота	$\text{ClO}_3^-$ – хлорат
$\text{HClO}$	хлорноватистая кислота	$\text{ClO}^-$ – гипохлорит
$\text{HCl}$	соляная кислота	$\text{Cl}^-$ – хлорид
$\text{HF}$	плавиковая кислота	$\text{F}^-$ – фторид
$\text{HPO}_3$	метафосфорная кислота	$\text{PO}_3^-$ – метафосфат
$\text{H}_3\text{PO}_4$	ортофосфорная кислота	$\text{PO}_4^{3-}$ – ортофосфат (фосфат)
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	пирофосфорная кислота	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – пирофосфат
$\text{NaOH}$	гидроксид натрия	$\text{OH}^-$ – гидроксид

<sup>1</sup> Комиссия по номенклатуре IUPAC рекомендует строить названия начиная с катиона, например:  $\text{NaCl}$  – натрий хлорид,  $\text{MgCl}(\text{OH})$  – магний гидроксид хлорид.

3 Кислородосодержащие кислоты, имеющие в своем составе атом неметалла или металла в высшей степени окисления, имеют суффикс – НАЯ (кислота), в предыдущей – -ИСТАЯ (кислота), например:  $\text{HNO}_3$  – азотная кислота и  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота.

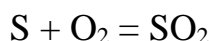
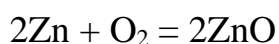
**Оксиды** – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Оксиды классифицируются на солеобразующие (большинство) и несолеобразующие ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ).

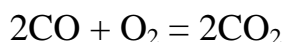
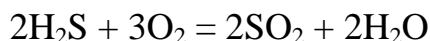
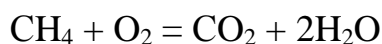
Солеобразующие оксиды подразделяют на кислотные, амфотерные и основные.

### **Общие способы получения оксидов**

1 Окисление простых веществ (металлов и неметаллов) кислородом:

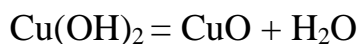


2 Окисление (горение) сложных веществ (органических и неорганических):

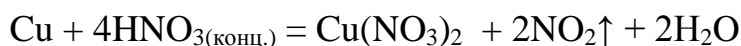
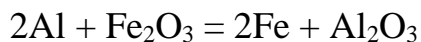


3 Превращения сложных веществ:

а) разложение (без изменения степени окисления) кислородсодержащих кислот, оснований и некоторых солей:



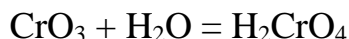
б) окислительно-восстановительные реакции:



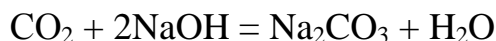
**Кислотные оксиды** – оксиды неметаллов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и оксиды переходных металлов, обычно в степени окисления +5, +6, +7 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ).

### **Химические свойства кислотных оксидов:**

1 Взаимодействие с водой (кроме SiO<sub>2</sub>):



2 Взаимодействие с основаниями:



3 Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



4 Участие в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР)<sup>2</sup>.

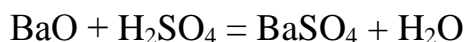
**Основные оксиды** – оксиды типичных металлов (Na<sub>2</sub>O, CaO, BaO) и переходных металлов в низких степенях окисления (+1, +2), (Ag<sub>2</sub>O, CrO, FeO, MnO).

### **Химические свойства основных оксидов**

1 Взаимодействие с водой (оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов):



2 Взаимодействие с кислотами:



3 Взаимодействие с кислотными и амфотерными оксидами:

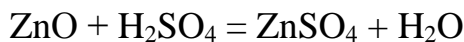


4 Участие в ОВР.

**Амфотерные оксиды** – оксиды таких металлов как Zn, Al, Be (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO) и ряда переходных металлов в промежуточной степени окисления +3, +4 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### **Химические свойства амфотерных оксидов**

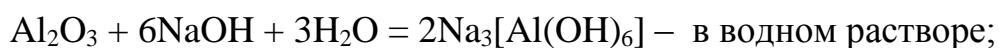
1 Взаимодействие с кислотами:



2 Взаимодействие со щелочами:

---

<sup>2</sup> В этом разделе окислительно-восстановительные реакции не рассматриваются.



3 Взаимодействие с кислотными и основными оксидами:



**Основания** – сложные вещества, состоящие из катионов металла или аммония и гидроксогрупп.

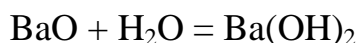
По растворимости могут быть растворимыми (щелочи: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> и др.) и нерастворимыми (Mg(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> и др.).

Основания, соответствующие амфотерным оксидам, обладают амфотерными свойствами (Zn(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> и др.).

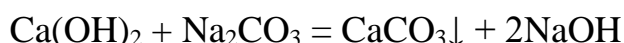
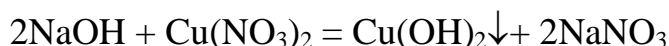
По числу групп OH основания классифицируются на одно- (NH<sub>4</sub>OH, KOH) и многокислотные (Ba(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> и др.).

### **Общие способы получения оснований**

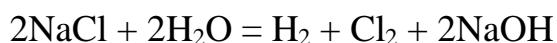
1 Взаимодействие основных оксидов (щелочных и щёлочноземельных металлов) с водой:



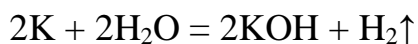
2 Взаимодействие щелочей с растворимыми солями, если в результате образуется нерастворимое вещество:



3 Электролиз водных растворов некоторых солей:

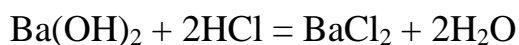


4 Взаимодействие щелочных и щёлочноземельных металлов с водой:



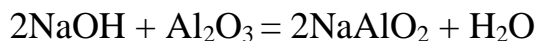
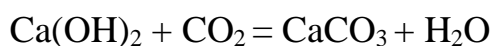
### **Химические свойства оснований**

1 Важнейшее свойство оснований – взаимодействие их с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):

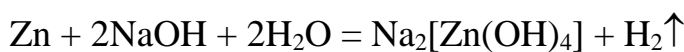


2 Взаимодействие оснований с кислотными и амфотерными оксидами:

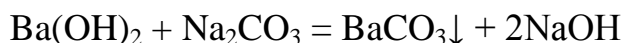
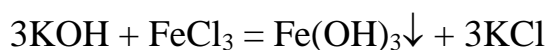




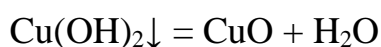
3 Взаимодействие щелочей с металлами, проявляющими амфотерные свойства:



4 Взаимодействие растворимых оснований (щелочей) с солями, приводящее к образованию нерастворимого соединения:



5 Разложение нерастворимых оснований при нагревании:

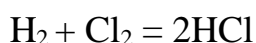


**Кислоты** – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка.

По составу кислотного остатка кислоты классифицируют на кислородсодержащие ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и бескислородные ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ), по числу атомов водорода – на одно- ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCNS}$ ) и многоосновные ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

### **Общие способы получения кислот**

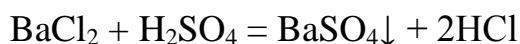
1 Бескислородные кислоты получают прямым взаимодействием простых веществ между собой:



2 Кислородсодержащие кислоты получают при взаимодействии кислотных оксидов с водой:

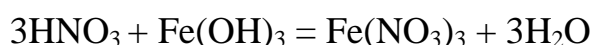


3 Кислоты можно получить обменным взаимодействием их солей с другими кислотами:

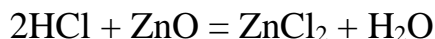
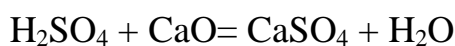


### **Химические свойства кислот**

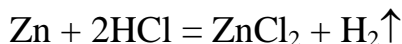
1 Важнейшее свойство кислот – взаимодействие их с основаниями с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):



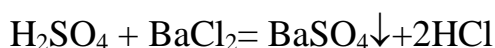
2 Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



3 Разбавленные водные растворы кислот взаимодействуют с металлами, расположенными в ряду напряжений (ряду активности) левее водорода:



4 Взаимодействие с солями, в результате которого образуются летучие или нерастворимые соединения:

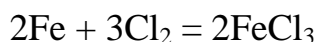


**Соли** – сложные вещества, являющиеся продуктами полного или частичного замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов (аммония) или продуктами полного или частичного замещения гидроксогрупп в основаниях на кислотный остаток.

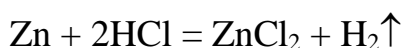
**Соли классифицируют** на *средние* ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ), *кислые* ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), *основные* ( $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$ ), *двойные* ( $\text{KFeSO}_4$ ), *комплексные* ( $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ ).

### Способы получения солей

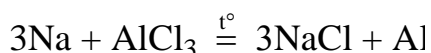
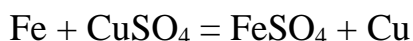
1 Взаимодействие простых веществ:



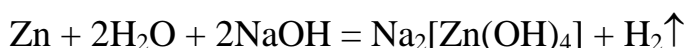
2 Взаимодействие металлов, находящихся в ряду напряжений левее водорода, с водными растворами кислот:



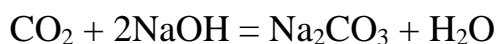
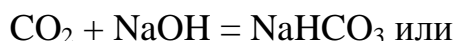
3 Взаимодействие более активных металлов с растворами или расплавами солей менее активных металлов:



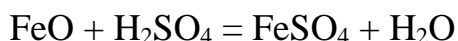
4 Взаимодействие металлов, проявляющих амфотерные свойства, с растворами щелочей:



5 Взаимодействие кислотного оксида с основаниями:



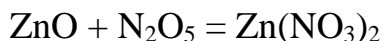
6 Взаимодействие основного оксида с кислотами:



7 Взаимодействие кислотных и основных оксидов:



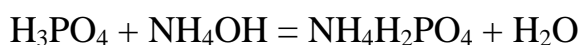
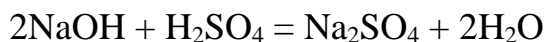
8 Взаимодействие некоторых амфотерных оксидов с кислотными оксидами:



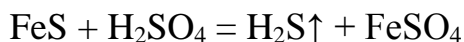
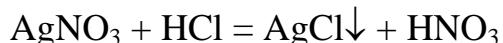
9 Взаимодействие амфотерных и основных оксидов (сплавление):



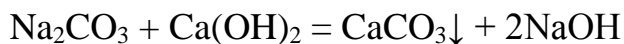
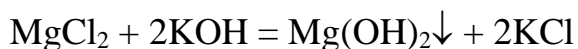
10 Взаимодействие кислот и оснований (реакция нейтрализации):



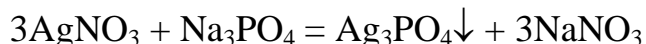
11 Взаимодействие соли с кислотой, в результате которого образуется нерастворимое или летучее вещество:



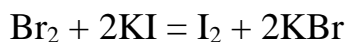
12 Взаимодействие *растворимой* соли со щёлочью, в результате которого образуется нерастворимое соединение:



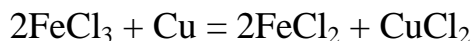
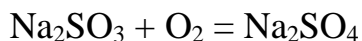
13 Взаимодействие *растворимых* солей друг с другом, в результате которого образуется нерастворимое соединение:



14 Вытеснение более активным неметаллом менее активного из его солей:

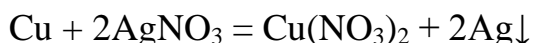


15 Окисление (или восстановление) некоторых солей:

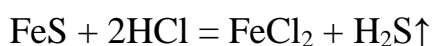
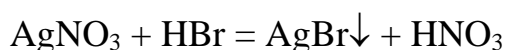


### **Химические свойства солей**

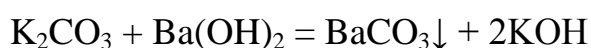
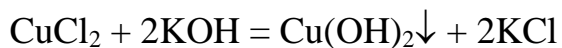
1 Взаимодействие растворов или расплавов солей менее активных металлов с более активными металлами:



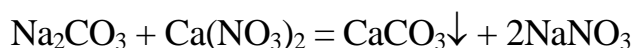
2 Взаимодействие соли с кислотой, в результате которого образуется нерастворимое или летучее вещество:



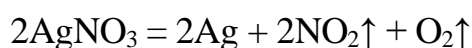
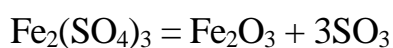
3 Взаимодействие растворимой соли с растворимым основанием, в результате которого образуется нерастворимое соединение:



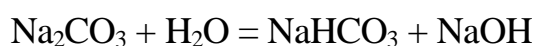
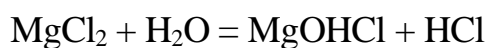
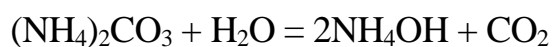
4 Взаимодействие растворимых солей друг с другом, в результате которого образуется нерастворимое соединение:



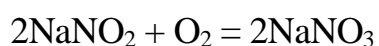
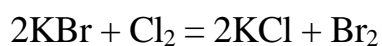
5 Разложение солей при нагревании:



6 Гидролиз некоторых солей:



7 Участие в ОВР по кислотному остатку:

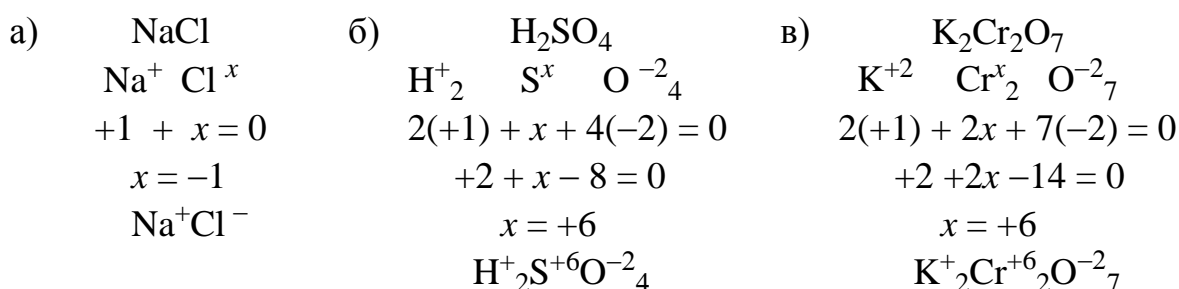


**Степенью окисления** называется условный заряд на атоме химического элемента, вычисленный исходя из предположения, что все его связи с соседними атомами – ионные, то есть электронные пары полностью смещены в сторону атомов с большей электроотрицательностью.

Атомы химических элементов могут иметь различные степени окисления в зависимости от того, в состав каких веществ они входят. В любом простом веществе степень окисления его атомов равна нулю. В соединениях элементы главных подгрупп 1-й и 2-й групп имеют степени окисления +1 и +2 соответственно, алюминий всегда имеет степень окисления +3, цинк +2, фтор –1, кислород –2 (за исключением пероксидов и  $\text{F}_2\text{O}$ ), водород +1 (за исключением гидридов металлов). Максимальная

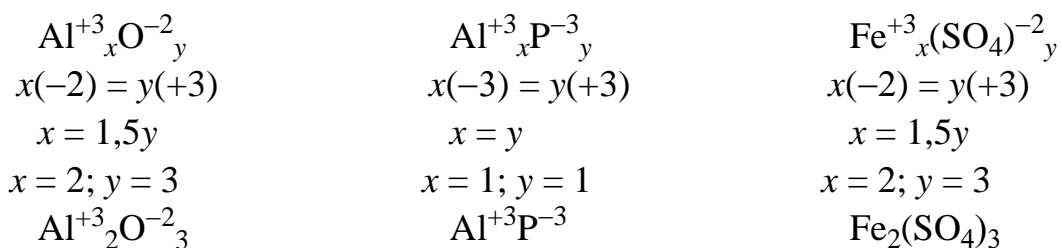


положительная степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе; наименьшая отрицательная степень окисления (в названиях бинарных соединений это отражается суффиксом –ИД равна (номер группы – 8). В тех случаях, когда степень окисления элемента может иметь разные значения в различных соединениях, ее вычисляют исходя из требования: сумма положительных зарядов в соединении должна быть равна сумме отрицательных зарядов, то есть соединения должно быть электронейтральным. Как составлять уравнение электронейтральности и вычислять степень окисления, понять нетрудно, если внимательно разобраться в приводимых примерах.



По известным значениям степеней окисления составляют формулы химических соединений. Для этого записывают значения степеней окисления отдельных элементов и подбирают индексы таким образом, чтобы соединение оставалась электронейтральной; в формулах неорганических соединений индексы должны быть по возможности наименьшими.

**Пример 1.** Составить формулы оксида алюминия, фосфида алюминия и сульфата железа(III).



**Пример 2.** Составьте молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения реакции взаимодействия в растворах: а) AgNO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; б) NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; в) CaCO<sub>3</sub> и HCl. Укажите признаки необратимости этих реакций. К какому типу реакций они относятся?

### Решение

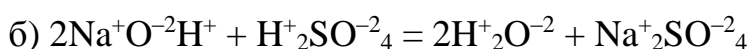
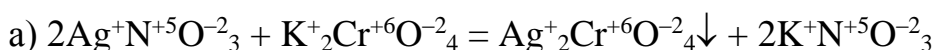
По схеме классов неорганических соединений (рис. 1.1) определим тип каждой реакции:

а)  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  – две соли, между которыми возможна реакция обмена;

б)  $\text{NaOH}$  – основание,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – кислота. Эти соединения имеют противоположную химическую природу. В результате взаимодействия между ними образуется соль. Тип реакции – реакция нейтрализации.

в)  $\text{CaCO}_3$  – соль,  $\text{HCl}$  – кислота. Между ними происходит реакция обмена.

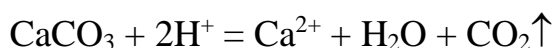
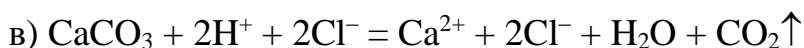
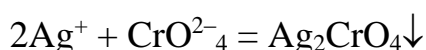
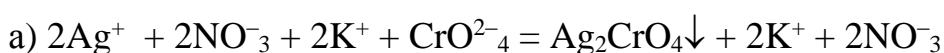
Составляем молекулярные уравнения данных реакций:



Так как в этих реакциях не происходит изменения степени окисления элементов, то такие реакции – реакции **ионного обмена**. Подбор коэффициентов в уравнениях реакций осуществляется в соответствии с законом сохранения массы, то есть число атомов каждого элемента до и после реакции должно быть одинаковым.

Напомним, что реакции протекают необратимо, если один из продуктов реакции удаляется из области взаимодействия. В результате протекания данных реакций происходит связывание ионов с образованием осадка ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ , табл. 1.1), малодиссоциирующего соединения ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и газа ( $\text{CO}_2$ ), то есть выполняются условия необратимости реакций.

Составляем ионные уравнения для этих реакций, указав условия их необратимости:

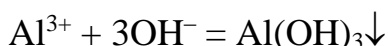
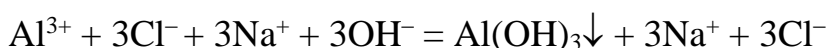


Особое место среди классов химических соединений занимает группа амфотерных соединений. Их химическое поведение имеет двойственный характер. При взаимодействии с соединениями кислотного характера амфолиты проявляют основные свойства, а при взаимодействии с основными соединениями – кислотные свойства.

**Пример 3.** К раствору хлорида алюминия добавили гидроксид натрия. Образовавшийся осадок разделили на две части. К одной добавили избыток NaOH, а к другой HNO<sub>3</sub>. Запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной формах.

### Решение

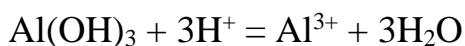
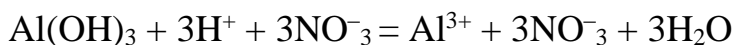
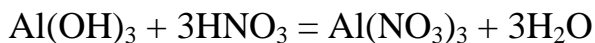
С помощью рис. 1 находим, что NaOH относится к классу оснований, а AlCl<sub>3</sub> – к классу солей, между соединениями этих классов возможна реакция обмена:



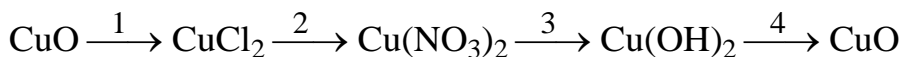
Гидроксид алюминия относится к амфолитам. При взаимодействии гидроксида алюминия с избытком гидроксида натрия Al(OH)<sub>3</sub> проявляет кислотные свойства:



При взаимодействии гидроксида алюминия с кислотой проявляются его свойства как основания:

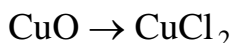


**Пример 4.** Составьте уравнения реакций, которые позволяют осуществить следующие превращения. Пользуясь табл. 1.1, для каждого превращения обоснуйте выбор реагента и укажите условия необратимости реакции. Запишите соответствующие молекулярные и ионные уравнения.



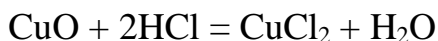
### Решение

Охарактеризуем участников превращения 1:

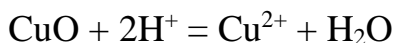
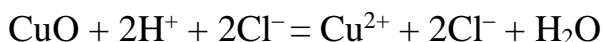


CuO (оксид меди(II)) – соединение с кислородом, относящееся к классу основных оксидов и является, как и все другие оксиды, неэлектролитом, то есть не диссоциирует в водных растворах. Продукт реакции – CuCl<sub>2</sub> содержит катион Cu<sup>2+</sup> и кислотные остатки Cl<sup>-</sup>, относится к классу солей и является электролитом.

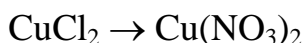
Для осуществления превращения 1 необходимо ввести вместо кислорода кислотный остаток ( $\text{Cl}^-$ ). Как известно, кислотные остатки входят в состав кислот или солей. Связывание кислорода из оксида происходит с участием ионов  $\text{H}^+$ , поэтому вторым реагентом является кислота  $\text{HCl}$ :



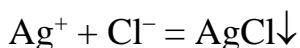
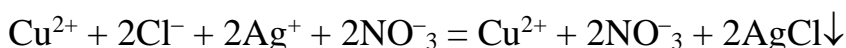
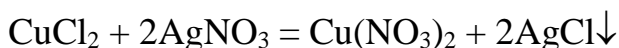
Составляем полное и сокращенное ионные уравнения реакции:



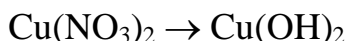
Теперь рассмотрим превращение 2:



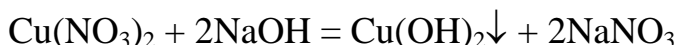
Из соли  $\text{CuCl}_2$  в результате данного превращения образуется соль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Это соответствует реакции обмена, которая происходит при выполнении условия необратимости (образование осадка, газа или малодиссоциированного соединения). Из табл. 1.1 видно, что соли  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  – растворимы. Поэтому необходимо, чтобы второй продукт реакции был нерастворим. Поскольку в левой части имеются ионы  $\text{Cl}^-$ , то нерастворимое вещество – соль соляной кислоты и реагент должен удовлетворять следующим требованиям: нитрат этого металла растворим в воде, а хлорид – нет. В табл. 1.1 находим подходящий этим требованиям реагент: нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  растворим, хлорид серебра  $\text{AgCl}$  – нерастворим. Составляем молекулярное и ионные уравнения для превращения 2:



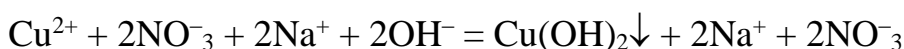
Рассмотрим превращение 3:



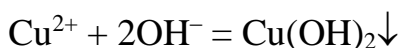
Из табл. 2.1 видно, что  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – нерастворимый гидроксид. Нерастворимые основания получают при взаимодействии растворимых солей со щелочами:



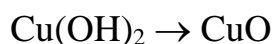
Полное ионное уравнение реакции:



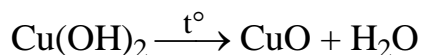
Сокращенное ионное уравнение:



Теперь рассмотрим последнее превращение 4:



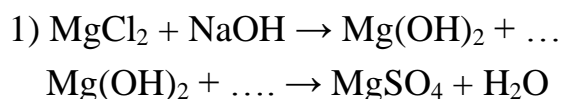
Превращение нерастворимого гидроксида в оксид происходит при нагревании с отщеплением воды:



**Задание 1.** Расставьте степени окисления атомов в соединениях. Укажите, к какому классу соединений они относятся, и их названия. Для гидроксидов, кислот и солей запишите уравнения их диссоциации.

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{HBr}$ ;  $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{CuO}$
- 2)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Fe(OH)}_3$ ;  $\text{NaBr}$ ;  $\text{KOH}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeCl}_3$
- 3)  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{KI}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Cu(OH)}_2$ ;  $\text{KMnO}_4$
- 4)  $\text{HI}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{Mg(OH)}_2$ ;  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- 5)  $\text{HNO}_2$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{CsOH}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{NaNO}_3$ ;  $(\text{AlOH})_2\text{Cl}$
- 6)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Ba(OH)}_2$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}$
- 7)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ;  $\text{ZnOHNO}_3$ ;  $\text{Ni(OH)}_2$ ;  $\text{HClO}_4$
- 8)  $\text{ZnO}$ ;  $\text{Cr(OH)}_3$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_3$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{HBr}$
- 9)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{HNO}_2$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{CaO}$
- 10)  $\text{Co(OH)}_2$ ;  $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{NiCl}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{CuO}$
- 11)  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{Fe(OH)}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $\text{CdSO}_4$ ;  $\text{MnCl}_2$
- 12)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Hg}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Fe(OH)}_2$ ;  $\text{KBr}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 13)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- 14)  $\text{P}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{Cu(OH)}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{SiO}_2$
- 15)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Pb(OH)}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{ZnCl}_2$
- 16)  $\text{BaO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{KOH}$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Hg(NO}_3)_2$
- 17)  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{CsOH}$ ;  $\text{CuOHCl}$ ;  $\text{Mn(NO}_3)_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Fe(NO}_3)_2$
- 18)  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{SnBr}_2$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Mg(OH)}_2$
- 19)  $\text{HgO}$ ;  $\text{Ba(OH)}_2$ ;  $\text{MgI}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{AlF}_3$ ;  $\text{AlOH(NO}_3)_2$
- 20)  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{MnBr}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{CaS}$

**Задание 2.** Составьте уравнения реакций, которые позволяют осуществить следующие превращения. Пользуясь табл. 1.1, для каждого превращения обоснуйте выбор реагента и укажите условия необратимости реакции. Запишите соответствующие молекулярные и ионные уравнения.



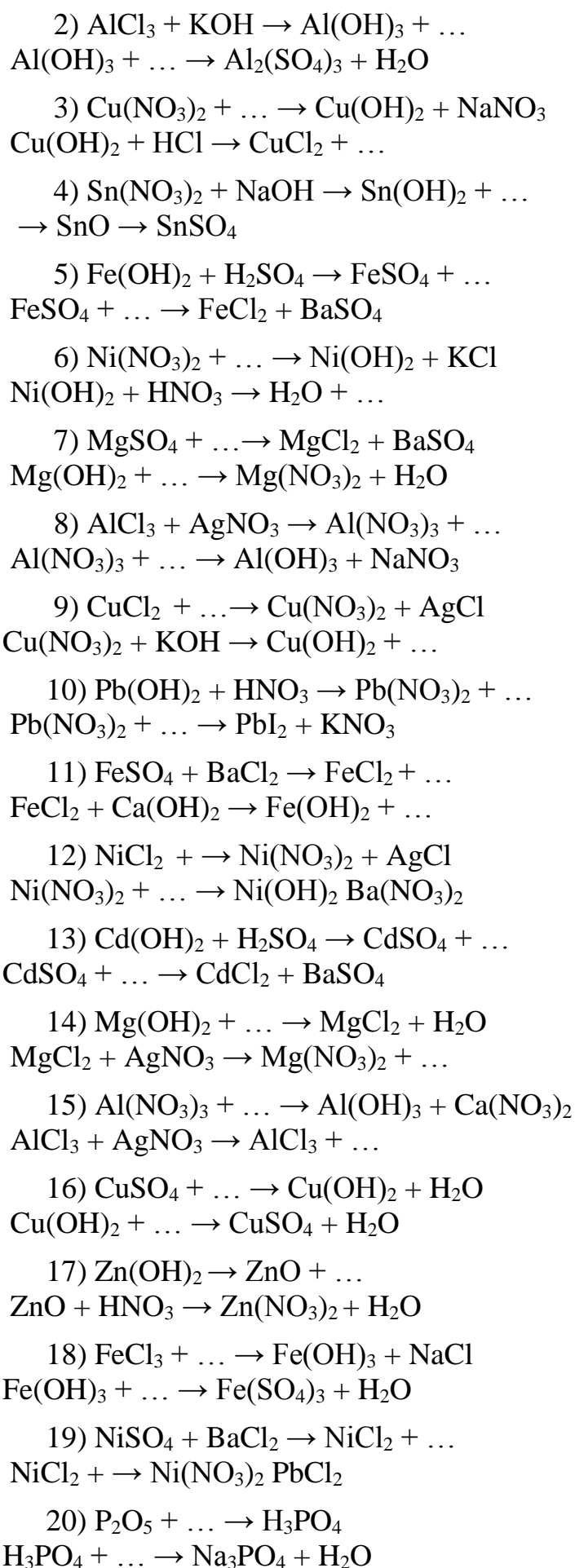


Таблица 2.1

## Растворимость солей, кислот и оснований в воде

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Катионы	H <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Анионы																		
OH <sup>-</sup>		P	M	M	-	M	H	H	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	M	H	H	P	H	M	H	P	-	M	P	M	M	H	M	M	H
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	P	-	H	P	P	P	P	P	P	P	P	-
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	P	-	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	-	H	H	P	P	P	H	-	P	-	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	M	M	P	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	H	H	H	-	H	-	H	H	H	-	-	M	H	H	M	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	H	M	P	P	M	P	P	M	M	P	P	P	P	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	H	H	M	-	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H	H	H	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	H	M	P	-	H	-	H	H	H	-	-	H	H	H	-	-	-

**Примечание.** Н – нерастворимые; М – малорастворимые; Р – растворимые; «-» не существуют.

Соли и гидроксиды Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> растворимы.

## 2 ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется *термодинамикой*.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе: разрываются связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии обычно в виде теплоты.

При любом процессе выполняется **первое начало термодинамики**: *теплота  $Q$ , поглощенная системой, идет на изменение её внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$ :*

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.1)$$

Внутренняя энергия характеризует кинетическую и потенциальную энергию всех частиц вещества, которая может изменяться при физических и химических процессах.

**Тепловым эффектом реакции** называется количество выделенного или поглощенного тепла. Стандартный тепловой эффект соответствует стандартным условиям проведения реакций:  $T = 298,15 \text{ К}$ ,  $p = 101,3 \text{ кПа}$ . *Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме системы, равен изменению внутренней энергии:*

$$Q_v = \Delta U. \quad (2.2)$$

Большинство химических реакций протекает при постоянном давлении. *Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии:*

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.3)$$

Энтальпия равна сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + pV. \quad (2.4)$$

Другое определение энтальпии – **теплосодержание** системы.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются **экзотермическими**. При их протекании теплосодержание системы уменьшается ( $\Delta H < 0$ ).

При протекании же **эндотермических** реакций, идущих с поглощением тепла, теплосодержание увеличивается ( $\Delta H > 0$ ).

В зависимости от характера происходящего процесса различают теплоты образования, сгорания, растворения и т.д. Понятие о теплоте образования вещества



является одним из важнейших в термодимии.

**Теплотой образования** ( $\Delta H^{\text{обр}}$ ) называют тепловой эффект реакции образования одного моль сложного вещества из простых, устойчивых при стандартных условиях. Теплоты образования **простых** веществ приняты равными нулю. Теплоты образования веществ – это табличные значения.

Основным законом термодимии является **закон Гесса**: Тепловой эффект химической реакции зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её проведения.

В соответствии с законом Гесса тепловой эффект ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту другого ряда последовательных реакций, если исходные вещества и продукты превращений одинаковы. *Термохимическими называются химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций.*

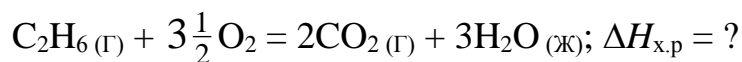
Для расчета тепловых эффектов химических реакций часто используют **первое следствие из закона Гесса**:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{кон.}}^{\text{обр.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^{\text{обр.}} \quad (2.5)$$

**Пример 1.** Рассчитайте тепловой эффект реакции горения этана, исходя из стандартных теплот образования веществ.

*Решение.* Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана в расчете на 1 моль:



Рассчитаем тепловой эффект реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{обр.}} + 2\Delta H_{\text{CO}_2}^{\text{обр.}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{обр.}}$$

$$\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{обр.}} = 0, \text{ т.к. это простое вещество.}$$

Подставим значения теплот образования из табл.:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 3(-286) + 2(-393) + 85 = -1559 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку  $\Delta H_{\text{х.р.}} < 0$ , реакция экзотермическая.

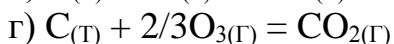
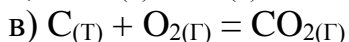
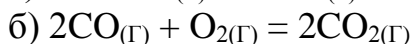
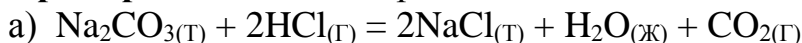
Тепловой эффект химической реакции можно также вычислить, используя **второе следствие из закона Гесса**:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных веществ:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{исх.}}^{\text{сгор.}} - \sum \Delta H_{\text{кон.}}^{\text{сгор.}} \quad (2.6)$$

**Теплотой сгорания вещества** ( $\Delta H^{\text{сгор}}$ ) называется тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества кислородом с образованием высших (устойчивых) оксидов. Стандартные теплоты сгорания приведены в таблицах.

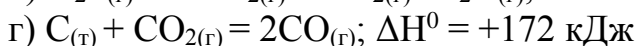
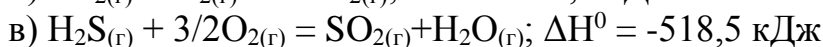
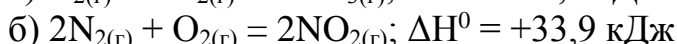
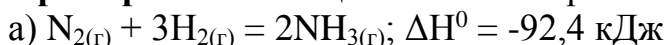
**Пример 2.** Теплотой образования  $\text{CO}_2$  является тепловой эффект реакции



**Теплотой образования** вещества ( $\Delta H^{\text{обр}}$ ) называют тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из **простых** соединений. Простыми веществами, из которых образуется  $\text{CO}_2$  являются  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ .

Вариант ответа – в.

**Пример 3.** С поглощением тепла протекают реакции



Реакции, протекающие с поглощением тепла, называются эндотермическими. Для них  $\Delta H > 0$ . Данному условию отвечают реакции б и г.

**Пример 4.** Реакция  $\text{C}(\text{тв.}) + \text{N}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}); \Delta H^0 = -191 \text{ кДж}$

а) эндотермическая

б) экзотермическая

в) изотермическая

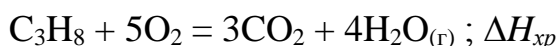
г) термическая

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются **экзотермическими**. При их протекании теплосодержание системы уменьшается ( $\Delta H < 0$ ). Вариант ответа – б.

**Пример 5.** Рассчитайте количество тепла, которое выделяется при сгорании одного кубометра пропана при нормальных условиях.

1) Найдем тепловой эффект реакции сгорания пропана при стандартных условиях.

Запишем термохимическое уравнение реакции сгорания:



Используя следствие из закона Гесса, запишем выражение для вычисления теплового эффекта реакции, используя стандартные теплоты образования веществ:

$$\Delta H_{\text{xp}} = (3\Delta H_{\text{CO}_2}^{\text{обр.}} + 4\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{обр.}}) - (\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{обр.}} + 5\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{обр.}}).$$

Подставим табличные значения теплот образования (табл. 1.1.), учитывая, что теплоты образования простых веществ приняты равными нулю:

$$\Delta H_{\text{xp}} = [3(-393,51) + 4(-241,83)] - [(-103,92) + 5 \cdot 0] = -2043,93 \text{ кДж/моль.}$$

Найденное количество тепла выделяется при сгорании одного моля пропана.

2) Найдем, какое количество теплоты выделится при сгорании  $1 \text{ м}^3$  пропана.

Для этого найдем, какое количество вещества содержится в 1 м<sup>3</sup> пропана.

Используем формулу для количества газообразного вещества

$$n = \frac{V_{\text{газа}}}{V_M},$$

где  $V_{\text{газа}}$  – объем газа,

$V_M$  – молярный объем газа,  $V_M = 22,4$  л/моль (при н.у.)

Тогда

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{V_{\text{C}_3\text{H}_8}}{V_M} = \frac{1000}{22,4} = 44,64 \text{ моль.}$$

Количество тепла, выделяемого при сгорании 1 м<sup>3</sup> пропана, равно:

$$Q = \Delta H \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 91246,9 \text{ кДж.}$$

Таблица 2.1

Термодинамические функции  $\Delta H^{\text{обр}}$  (кДж/моль) и  $S^0$  (Дж/ моль·К) некоторых веществ при стандартных условиях

Вещество	$\Delta H^{\text{обр}}$	$S^0$	Вещество	$\Delta H^{\text{обр}}$	$S^0$	Вещество	$S^0$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1675	51	Fe(OH) <sub>2</sub> (т)	-562	88	Ag	43
Al(OH) <sub>3</sub> (т)	-1294	70	FeS <sub>2</sub> (т)	-177	53	Al	28
AlN (т)	-318	20	HCl (г)	-92	187	Ba	63
Ag <sub>2</sub> O (т)	-31	122	HNO <sub>3</sub> (ж)	-174	156	C	6
AlCl <sub>3</sub> (т)	-704	109	H <sub>2</sub> O (ж)	-286	70	Ca	41
BaO (т)	-554	71	H <sub>2</sub> O (г)	-242	189	Cl <sub>2</sub>	223
CaCO <sub>3</sub> (т)	-1206	89	H <sub>2</sub> S (г)	-21	206	Cr	24
CaO (т)	-635	40	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814	157	Cu	33
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (т)	-2344	155	H <sub>2</sub> Se (г)	30	219	Fe	27
Ca(OH) <sub>2</sub> (т)	-986	83	H <sub>2</sub> Te (г)	99	229	H <sub>2</sub>	131
CaSO <sub>4</sub> (т)	-1424	107	KCl (т)	-437	83	K	65
CaSiO <sub>3</sub> (т)	-1584	82	KClO <sub>3</sub> (т)	-398	143	Mg	33
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-2321	18	KClO <sub>4</sub> (т)	-430	151	N <sub>2</sub>	192

Окончание табл. 2.1

Вещество	$\Delta H^{обр}$	$S^0$	Вещество	$\Delta H^{обр}$	$S^0$	Вещество	$S^0$
CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (т)	-302		MgSO <sub>4</sub> (т)	-1277	92	Na	51
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O (т)	-1575	131	Mg(OH) <sub>2</sub> (т)	-925	63	Ni	30
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (т)	-2021	194	N <sub>2</sub> O (г)	82	220	O <sub>2</sub>	205
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	83		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	10	304	Pb	65
3CaO·SiO <sub>2</sub> (т)	-444		NaHCO <sub>3</sub> (т)	-914	102	S	32
CH <sub>4</sub> (г)	-75	186	NaOH (т)	-425	64	Se	42
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226	200	NH <sub>3</sub> (г)	-46	192	Si	19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277	75	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т)	-1808	-	Te	50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-85	230	NO (г)	91	211	V	29
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-104	270	NO <sub>2</sub> (г)	33	240	Ge	31
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж)	31	192	Ni(OH) <sub>2</sub> (т)	-543	80		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49	173	NiS (т)	-79	53		
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (ж)	12	221	NiCl <sub>2</sub> (т)	-304	98		
CO (г)	-110	198	NiO (т)	-240	38		
CO <sub>2</sub> (г)	-393	214	SiO <sub>2</sub> (т)	-859	42		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1141	81	SO <sub>2</sub> (г)	-297	248		
CrO <sub>3</sub> (т)	-590	73	SO <sub>3</sub> (г)	-396	257		
Cr(OH) <sub>3</sub> (т)	-1014	72	SeO <sub>2</sub> (т)	-225	57		
Cu <sub>2</sub> O (т)	-167	94	SiH <sub>4</sub> (г)	36	205		
CuO (т)	-165	43	MgCO <sub>3</sub> (т)	-1086	65		
CuS (т)	-49	67	PbO (т)	-219	66		
FeCl <sub>2</sub> (т)	-342	118	PbO <sub>2</sub> (т)	-277	75		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1118	151	Pb(OH) <sub>2</sub> (т)	-513	75		
MgO (т)	-601	27	TeO <sub>2</sub> (т)	-52	273		
BaCO <sub>3</sub> (т)	-1213	112	BaSO <sub>4</sub> (т)	-1458	132		

## Стандартные теплоты сгорания

Вещество	$\Delta H_{сгор.}^0$ , кДж/моль
СО	-283
СН <sub>4</sub>	-890
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	-1300
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	-1560
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	-1367
СН <sub>3</sub> СООН	-874
СН <sub>3</sub> СООС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	-2254
С <sub>2</sub> Н <sub>3</sub> СООН	-1370
Н <sub>2</sub>	-286
NH <sub>3</sub>	-383
N <sub>2</sub> O	-69

Все процессы, протекающие в термодинамических системах, можно разделить на два класса - самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. **Самопроизвольные** процессы в термодинамических системах протекают самопроизвольно без каких-либо внешних воздействий. Особенностью химических превращений является участие в них большого числа частиц. Для таких систем **наиболее вероятно состояние беспорядка, характеризующее энтропией  $S$** . Больцман показал, что абсолютная энтропия системы связана с логарифмом среднего числа микросостояний системы  $W$ :

$$S = k \ln W \quad (2.6)$$

где  $k$  - константа Больцмана,  $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Из формулы (6) видно, что **энтропия - мера статистического беспорядка в системе**. При переходе вещества от кристаллического состояния к жидкому, а от жидкости к газу, его энтропия растёт, значит, растёт и число микросостояний. В термохимических таблицах обычно приводятся стандартные абсолютные энтропии индивидуальных веществ  $S^0$ , определяемые для стандартных условий ( $T = 298,15$  К,  $P = 101325$  Па).

Изменение энтропии при химических реакциях рассчитывается на основании следствия из закона Гесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum_i \Delta S_{кон.}^0 - \sum_i \Delta S_{исх.}^0 \quad (2.7)$$

где  $S_i^0$  - мольные энтропии веществ, участников реакции, в Дж/(К·моль).

Если система замкнута (изолирована), она не обменивается энергией с окружающей средой, то

$$\Delta S \geq 0 \quad (2.8)$$

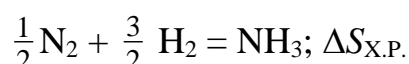
Неравенство (8) называется законом возрастания энтропии, являющимся наиболее общей формулировкой **второго начала термодинамики**: энтропия изолированной системы при любых протекающих в ней процессах никогда не убывает, она либо растёт, либо остаётся постоянной. Последнее реализуется,

когда система пребывает в состоянии равновесия. При протекании самопроизвольного процесса в замкнутой системе энтропия всегда растёт.

Качественно знак изменения энтропии можно оценить, сопоставив количество молей газообразных веществ до и после реакции (число молей равно коэффициентам в уравнении реакции перед формулами газообразных веществ). Если число молей (и число молекул) газа в процессе реакции увеличивается, то в системе возрастает беспорядок и, следовательно, энтропия растёт.

**Пример 6.** Рассчитайте изменение энтропии при синтезе аммиака.

Для решения задачи запишем уравнение реакции в расчете на 1 моль аммиака:



Знак изменения энтропии можно установить по изменению количества газообразных веществ:

$$\Delta n = \sum n_{\text{кон.}} - \sum n_{\text{исх.}} = 1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) = -1,$$

где  $n_{\text{исх.}}$ ,  $n_{\text{кон.}}$  – количество (моль) исходных и конечных веществ;

$\Delta n$  – изменение количества газообразных веществ при реакции.

Поскольку  $\Delta n < 0$ , то в результате реакции беспорядок в системе уменьшается. Соответственно энтропия рассматриваемой системы также убывает. Произведем расчет изменения энтропии при этой реакции в соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = S^0_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} S^0_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} S^0_{\text{H}_2},$$

где  $S^0$  веществ – стандартные энтропии веществ.

Подставим их числовые значения:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = 192,8 - \frac{1}{2} \cdot 191,6 - \frac{3}{2} \cdot 130,6 = -98,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

**В неизолированных системах** направление протекания химических процессов определяется действием двух факторов: энтальпийного  $\Delta H$  (стремление системы к минимуму энергии) и энтропийного  $\Delta S$  (стремление к достижению максимального хаоса). Они объединяются изобарно-изотермическим потенциалом:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (2.9)$$

Эту величину называют также **изобарным потенциалом** или **энергией Гиббса** процесса.

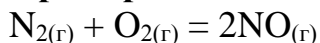
*Критерием самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении при постоянных значениях давления и температуры является убыль изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G < 0$ .* Чем меньше величина  $\Delta G$ , тем больше вероятность протекания химической реакции.

Если  $\Delta G = 0$  – система находится в состоянии равновесия,  $\Delta G > 0$  – несамопроизвольный процесс (самопроизвольно процесс идет в обратном направлении).

Из выражения (2.9) можно определить температуру, соответствующую состоянию равновесия:

$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}. \quad (2.10)$$

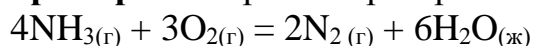
**Пример 7.** Качественно определите: энтропия при протекании реакции



- а) увеличится  
б) не изменится  
в) равна нулю  
г) уменьшится

**Качественно знак изменения энтропии можно оценить,** сопоставив количество молей *газообразных* веществ до и после реакции (число молей равно **коэффициентам** в уравнении реакции перед формулами газообразных веществ). Число молей газообразных веществ до реакции  $1+1=2$ , после реакции – 2. Количество молей не меняется, и энтропия тоже не меняется. Вариант ответа – б.

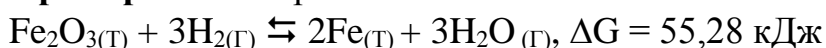
**Пример 8.** Энтропия при протекании реакции



- а) увеличивается  
б) уменьшается  
в) не изменяется  
г) зависит от условий проведения реакции

**Качественно знак изменения энтропии можно оценить,** сопоставив количество молей *газообразных* веществ до и после реакции (число молей равно **коэффициентам** в уравнении реакции перед формулами газообразных веществ). Число молей **газообразных** веществ до реакции  $4+3=7$ , после реакции – 2 ( $\text{H}_2\text{O}$  – жидкое вещество). Количество молей уменьшается, и энтропия тоже уменьшается. Вариант ответа – б.

**Пример 9.** Самопроизвольно в системе



будет протекать

- а) прямая реакция  
б) обратная реакция  
в) прямая и обратная реакции равновероятны  
г) химические изменения невозможны

Если  $\Delta G = 0$  – система находится в состоянии равновесия, при  $\Delta G > 0$  – самопроизвольно процесс идет в **обратном** направлении.

Вариант ответа – б.

**Пример 10.** Реакция  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ,  $\Delta H^{\circ} = -1402 \text{ кДж}$  протекает ...

- а) с выделением тепла и возрастанием энтропии  
б) с поглощением тепла и уменьшением энтропии  
в) с выделением тепла и уменьшением энтропии  
г) с поглощением тепла и увеличением энтропии

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются *экзотермическими*. При их протекании теплосодержание системы уменьшается ( $\Delta H < 0$ ).

Качественно знак изменения энтропии можно оценить, сопоставив количество молей газообразных веществ до и после реакции (число молей равно коэффициентам в уравнении реакции перед формулами газообразных веществ). Число молей газообразных веществ до реакции  $1+3=4$ , после реакции – 2 ( $\text{H}_2\text{O}$  – жидкое вещество). Количество молей уменьшается, и энтропия тоже уменьшается. Вариант ответа – в.

**Пример 11.** Температура, при которой наступит равновесие в реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}$ , равна ( $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = -58$  кДж/моль,  $\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -73,5$  Дж/моль К)

- а) 853 К
- б) 789 К
- в) 425 К
- г) 1,27 К

Температура, соответствующую состоянию равновесия рассчитывается по формуле:  $T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ , тогда  $T_{\text{равн.}} = \frac{-58 \cdot 10^3}{-73,5} = 789 \text{ К}$

Вариант ответа – б.

### Задачи

1. Сколько тепла выделяется при сгорании 100 л метана ( $\text{CH}_4$ ) если продукты реакции находятся в газообразном состоянии? (Ответ: –3580 кДж).

2. Сколько тепла выделяется при сгорании 100 л ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), если продукты реакции находятся в газообразном состоянии? (Ответ: –5643 кДж).

3–6 Вычислите тепловой эффект указанной реакции исходя из стандартных теплот сгорания (табл. 2.2). Рассчитайте количество теплоты, которое выделится или поглотится, если в данную реакцию вступило  $V$  литров первого газа.

№ задачи	Уравнение реакции	$V$ , л	Ответы $Q$ , кДж
3	$2\text{NH}_{3(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	67,2	-1045,5
4	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} = 4\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$	112	590
5	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$	44,8	496
6	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{CH}_{4(\text{г})}$	56	-165

7–10 Поясните расчет теплового эффекта  $\Delta H_{\text{хр}}$  реакции на основании стандартных энтальпий образования (табл. 2.1). Вычислите количество тепла,



выделяемое (поглощаемое) при вступлении в реакцию  $m$  граммов первого в уравнении вещества.

№ задачи	Реакция	$m$ , г	Ответ: $q$ , кДж
7	$C_2H_5OH_{(ж)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(г)}$	115	3087,2
8	$CO_{2(г)} + 4H_{2(г)} = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)}$	220	830
9	$2CO_{2(г)} + S_{(тв.)} = SO_{2(г)} + 2CO_{(г)}$	220	-672,5
10	$C_7H_8_{(ж)} + 9O_{2(г)} = 7CO_{2(г)} + 4H_2O_{(г)}$	460	18655

**11–16** Исходя из уравнения реакции дайте качественную оценку изменения энтропии при протекании реакции до конца (учтите агрегатное состояние веществ). Используйте данные табл. 2.1, вычислите  $\Delta S^0$  реакции.

№ задачи	Реакция	Ответ: $\Delta S$ , Дж/моль·К
11	$NH_{3(г)} + 3/4O_{2(г)} = 3/2H_2O_{(г)} + 1/2N_{2(г)}$	33,75
12	$NH_{3(г)} = 1/2N_{2(г)} + 3/2H_{2(г)}$	100,5
13	$2C_{(тв.)} + 3H_{2(г)} = C_2H_{6(г)}$	-175
14	$4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$	-129
15	$C_6H_6_{(ж)} + NH_{3(г)} = C_6H_5NH_{2(ж)} + H_{2(г)}$	-42
16	$KClO_{3(тв.)} = KCl_{(тв.)} + 3/2O_{2(г)}$	249

**17–22** Для заданной реакции (см. таблицу) вычислите температуру, при которой  $\Delta G^0 = 0$ . Рассчитайте стандартный изобарный потенциал обратимой реакции при температурах 900, 950 и 1000 К. Сделайте вывод о направлении смещения положения равновесия при разных температурах.

№ задачи	Реакция	$\Delta H^0_{xp}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{xp}$ , Дж/моль·К
17	$SO_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} \rightleftharpoons SO_{3(г)}$	-99	-93
18	$CO_{2(г)} + C_{(тв.)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$	+173	+176
19	$CO_{(г)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons C_{(тв.)} + H_2O_{(г)}$	-132	-134
20	$CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$	+207	+216
21	$3Fe_{(тв.)} + 2CO_{(г)} \rightleftharpoons Fe_3C_{(тв.)} + CO_{2(г)}$	-149	-155
22	$C_{(тв.)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_{4(г)}$	-75	-82

### 3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химической кинетикой называется раздел химии, изучающий скорость и механизм химической реакции.

Как известно, химические реакции могут протекать с различными скоростями. Скорость реакции зависит, прежде всего, от природы реагирующих веществ, а также от условий проведения реакций (концентраций реагентов, температуры, давления, присутствия катализаторов и т. д.).

Химические реакции называются **гомогенными** (однородными), если молекулы реагирующих веществ находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Такие реакции протекают во всем объеме системы.

Химические реакции называются **гетерогенными**, если реагирующие вещества находятся в разных фазах. Гетерогенные реакции проходят на поверхности раздела фаз, где соприкасаются реагирующие вещества.

В настоящем курсе мы будем иметь дело с гомогенными реакциями, протекающими во всем объеме в закрытых термодинамических системах при постоянном объеме. В этом случае скорость химической реакции определяется уравнениями (3.1) и (3.2):

$$v_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (3.1)$$

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (3.2)$$

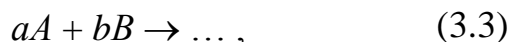
Здесь  $v_{cp}$  – средняя скорость химической реакции;  $v$  – мгновенная скорость химической реакции;  $C = \frac{n}{V}$  – молярная концентрация вещества, по которому определяется скорость реакции;  $\tau$  – текущее время;  $n$  – число молей одного из веществ, участвующих в реакции;  $V$  – объем системы, в котором протекает гомогенная реакция. Для того чтобы скорость химической реакции всегда была больше нуля, знак «+» берется для продуктов реакции, знак «-» – для исходных реагентов. Не важно, по какому из веществ, продукту или исходному реагенту, определяется скорость реакции. Если же скорость реакции задана, то желательно указывать, по отношению к какому веществу она определена. Изменения количеств реагирующих веществ и продуктов реакции однозначно связаны между собой материальным балансом уравнения химической реакции. Определения, данные формулами (3.1) и (3.2), читаются так: **скорость химической реакции есть изменение концентрации одного из веществ – участников реакции – в единицу времени.**

Химическая реакция – результат столкновений между частицами реагентов, приводящих к образованию продуктов реакции. Очевидно, что чем больше концентрация каждого из реагентов участников реакции, тем быстрее при данных внешних условиях протекает химическая реакция. Отсюда вытекает основной закон

химической кинетики, который называется *законом действующих масс*, справедливый для реакций, протекающих при постоянных объёме и температуре.

**Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.**

Для реакции, записанной в общем виде (3.3):



закон действующих масс можно записать как (3.4):

$$v = k_C C_A^a C_B^b, \quad (3.4)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагентов;  $k_C$  – константа скорости химической реакции. Индекс «C» у величины  $k_C$  указывает, что скорость химической реакции определяется через концентрации. Величина  $k_C$  зависит от природы реагентов и температуры, но не зависит от концентраций. *Физический смысл величины  $k_C$ : она численно равна скорости химической реакции  $v$ , если концентрации реагентов равны единице (1 моль/л).* Для реакций, протекающих в газовой фазе, часто вместо концентраций реагентов пользуются их парциальными давлениями в системе, тогда уравнение (3.4) запишется как (3.5):

$$v = k_P p_A^a p_B^b, \quad (3.5)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  – парциальные давления реагентов в системе, пропорциональные их молярным концентрациям;  $k_P$  – константа скорости химической реакции. Индекс «P» у величины  $k_P$  указывает, что скорость химической реакции определяется через парциальные давления. *Физический смысл величины  $k_P$ : она численно равна скорости химической реакции  $v$ , если давления реагентов равны единице.* В кинетических уравнениях (3.4) и (3.5) не учитываются концентрации твёрдых веществ, если остальные реагенты – жидкости или газы. Концентрация твёрдого вещества в его объёме остается неизменной, если до окончания реакции оно полностью не израсходуется.

Для простейших реакций степени в уравнениях (3.4) и (3.5) должны быть равны стехиометрическим коэффициентам реакции

**Пример 1.** Как изменится скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза?

### Решение

Обозначим начальные концентрации реагирующих веществ  $[\text{NO}] = a$ ,  $[\text{O}_2] = b$ . Согласно закону действующих масс, скорость реакции до изменения объема равна  $v_1 = ka^2b$ . После уменьшения объема гомогенной системы в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза:

$$[\text{NO}] = 3a, [\text{O}_2] = 3b,$$

при новых концентрациях скорость реакции:

$$v_2 = k(3a)^2(3b) = 27ka^2b.$$

Отсюда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27ka^2b}{ka^2b} = 27.$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 27 раз.

**Пример 2.** Реакция между веществами  $A$  и  $B$  протекает по уравнению  $2A + B = C$ . Начальные концентрации равны  $[A] = 6$  моль/л и  $[B] = 3$  моль/л. Константа скорости реакции равна  $0,6 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ . Вычислите скорость реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 40 % вещества  $A$ .

### Решение

Удобно решать эту задачу с использованием таблицы, в которую записываются:  $C_0$  – начальные концентрации веществ;  $C$  – концентрации веществ в момент, когда в реакционной смеси останется 40 % вещества  $A$ , что составляет  $6 \cdot 0,4 = 2,4$  моль/л;  $\Delta C$  – изменение концентрации в процессе реакций, что для вещества  $A$  составляет  $(6 - 2,4) = 3,6$  моль/л. Из уравнения реакции видно, что вещества  $A$  и  $B$  взаимодействуют в соотношении 2 : 1, поэтому концентрация  $B$  уменьшилась на  $(3,6 : 2) = 1,8$  моль/л и стала равной  $(3 - 1,8) = 1,2$  моль/л.

Концентрация	Вещества	
	$A$	$B$
$C_0$	6	3
$\Delta C$	3,6	1,8
$C$	2,4	1,2

Запишем закон действующих масс для данной реакции:

$$v = k[A]^2[B].$$

На основании найденных начальных и конечных концентраций рассчитываем скорости реакции:

$$v_0 = 0,6 \cdot 6^2 \cdot 3 = 64,8 \text{ моль/л} \cdot \text{с}, v = 0,6 \cdot 2,4^2 \cdot 1,2 = 4,15 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Результаты расчета показывают, что скорость реакции с течением времени уменьшается, так как вещества расходуются в процессе реакции.

С увеличением температуры в реакционной системе интенсивность теплового движения частиц реагентов, вступающих в реакцию, увеличивается. Поэтому растет и число столкновений между ними в единицу времени, в том числе и таких столкновений, которые благоприятны для протекания химической реакции. Отсюда следует, что **с ростом температуры в реакционной среде скорость химической реакции всегда увеличивается**. В простейшем виде увеличение скорости реакции в зависимости от температуры дается *правилом Вант-Гоффа*, которое он установил эмпирически. Это правило формулируется так: **с ростом температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза** и записывается с помощью формулы (3.6):

$$v(t_2) = v(t_1) \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (3.6)$$

где  $v(t_2)$  и  $v(t_1)$  – скорости химической реакции при температурах  $t_2$  и  $t_1$  соответственно;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, принимающий значения от 2 до 4 в зависимости от природы реагентов.

Как видно из уравнения (3.6), скорость реакции сильно изменяется в зависимости от температуры, так как эта зависимость является степенной.

**Пример 3.** Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 70 °С, если температурный коэффициент равен 2?

**Решение**

Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$v(t_2) = v(t_1) 2^{\frac{70-40}{10}} = 8v(t_1),$$

отсюда

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = 8.$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 8 раз.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры через зависимость константы скорости от температуры передает *теория Аррениуса*. Согласно этой теории, зависимость константы скорости химической реакции  $k_C$  от температуры  $T$  дается уравнением (3.7), которое называется уравнением Аррениуса:

$$k_C = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.7)$$

где  $A$  и  $E_a$  – константы, не зависящие от температуры, а зависящие только от природы реагентов. Величина  $A$  называется *предэкспоненциальным множителем* или *частотным фактором* и показывает долю активных столкновений, а величина

$E_a$  - энергией активации химической реакции, которая определяет минимальный запас энергии, необходимый для активного столкновения частиц

Величину энергии активации можно рассчитать с помощью уравнения (3.8), вытекающего из уравнения Аррениуса (3.7), если известны значения констант скоростей химических реакций для двух разных температур  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

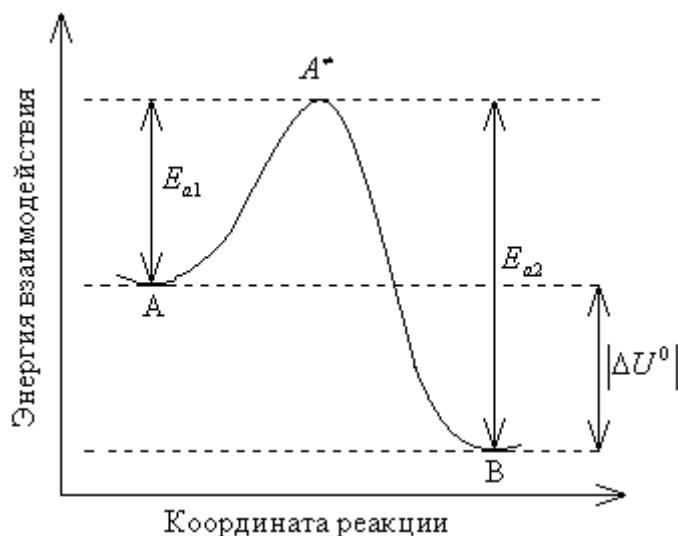


Рис. 3.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между веществами, участвующими в реакции, от координаты реакции

На рис. 3.1 изображена энергетическая схема протекания реакции, упрощенно записанной как  $A \rightarrow B$ , где  $A$  – исходные вещества,  $B$  – продукты реакции. Здесь показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия между веществами – участниками реакции – от координаты реакции. Исходные вещества и продукты соответствуют минимумам потенциальной энергии на графике. Вершина кривой отвечает так называемому переходному состоянию взаимодействующих реагентов,  $A^\ddagger$ , или активированному комплексу. Величины энергий активации  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  соответствуют протеканию прямой (вдоль координаты реакции) и обратной (против координаты реакции) реакций. Они указывают, какой минимальной энергией должны обладать взаимодействующие вещества для протекания этих реакций. На приведенной схеме прямая реакция экзотермична ( $E_{a1} - E_{a2} = \Delta U < 0$ ), а обратная – эндотермична ( $E_{a2} - E_{a1} = -\Delta U > 0$ ).

**Пример 4.** Рассчитайте энергию активации реакции, если константы скорости реакции при 273 и 283 К равны соответственно  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

**Решение**

Из уравнения Аррениуса энергия активации равна:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

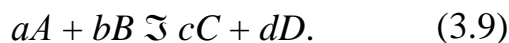
Подставив данные, получим:

$$E_a = \frac{\ln \frac{8 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-5}} \cdot 8,314 \cdot 273 \cdot 283}{283 - 273} = 44473 \text{ Дж/моль} = 44,5 \text{ кДж/моль}.$$

**Катализаторами** называются вещества, которые не входят в конечные продукты реакции, химически не изменяются и не расходуются, но изменяют скорость химических реакций. Катализаторы позволяют изменять скорость химической реакции, не изменяя температуру системы. Одни катализаторы сильно ускоряют реакции (*положительный катализ*), другие, напротив, замедляют реакции (*отрицательный катализ*).

Во многих случаях продукты химической реакции могут взаимодействовать между собой, образуя исходные вещества. Тогда говорят, что реакция обратима.

Рассмотрим гомогенную реакцию, уравнение которой записано в общем виде (3.9), протекающую в двух взаимно противоположных направлениях.



Пусть она начинается со смеси исходных веществ, написанных слева. Запишем в соответствии с законом действующих масс выражения для скоростей прямой  $v^{\rightarrow}$  и обратной  $v^{\leftarrow}$  реакций химического уравнения (3.10):

$$v^{\rightarrow} = k^{\rightarrow} C_A^a C_B^b, \quad (3.10)$$

$$v^{\leftarrow} = k^{\leftarrow} C_C^c C_D^d, \quad (3.11)$$

где  $k^{\rightarrow}$ ,  $k^{\leftarrow}$  – константы скорости прямой и обратной реакций;  $C_A^a$ ,  $C_B^b$ ,  $C_C^c$ ,  $C_D^d$  – концентрации реагентов и продуктов. В то же время накапливаются продукты реакции, и скорость обратной реакции, согласно (3.11) растёт.

В конечном итоге наступает такое состояние, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Дальнейшее изменение состава реакционной смеси прекращается, в системе наступает состояние химического равновесия. *Состояние системы химически реагирующих веществ, при котором скорость прямой химической реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием*

*Химическое равновесие является динамическим и устойчивым.* Исходные вещества, даже если они были взяты в эквивалентных количествах, никогда не расходуются полностью на образование продуктов реакции. Реакция идёт до известного предела, а затем как бы останавливается. В системе одновременно присутствуют и исходные вещества, и продукты реакции за счёт протекания двух взаимно противоположных процессов: сколько исходных реагентов превращается в единицу времени в продукты, столько же продуктов превращается в единицу времени в реагенты. Таким образом, система находится в постоянной динамике.

Выразим математически наличие химического равновесия в системе, для чего, по определению равновесия, приравняем правые части выражений (3.10) и (3.11), а затем соберем все постоянные величины в одной части равенства, а переменные – в другой:

$$k^{\rightarrow} C_A^a C_B^b = k^{\leftarrow} C_C^c C_D^d \Rightarrow$$

$$K_c = \frac{k^{\rightarrow}}{k^{\leftarrow}} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (3.12)$$

Величина  $K_c$  называется константой равновесия химической реакции. Индекс «с» означает, что константа определена по концентрациям.

*Константа химического равновесия  $K_c$  реагирующей системы равна произведению равновесных концентраций продуктов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, деленному на произведение равновесных концентраций реагентов, возведенных в степени своих стехиометрических коэффициентов.*

Аналогичным образом легко получить другое выражение для константы химического равновесия гомогенной реакции в газовой фазе, учитывая, что концентрации реагирующих веществ пропорциональны их парциальным давлениям

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (3.13)$$

где индекс «р» означает, что константа  $K_p$  определена через парциальные давления реагирующих веществ  $P_A^a$ ,  $P_B^b$ ,  $P_C^c$ ,  $P_D^d$  в соответствующих степенях стехиометрических коэффициентов уравнения реакции. Константы химического равновесия  $K_c$  и  $K_p$  зависят от природы реагентов и температуры.

В выражения для констант равновесия (3.12) и (3.13) гетерогенных реакций концентрации твердых веществ не заносятся, если остальные реагенты – жидкости или газы, так как эти величины неизменны в процессе реакции.

В термодинамике доказывается тесная связь между величиной изменения стандартного изобарного потенциала  $\Delta G^0$  химической реакции и константой равновесия химической реакции  $K_p$ , что отражается формулой :



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (3.14)$$

Формула (3.14) выводится из термодинамического критерия химического равновесия в изобарно-изотермических условиях термодинамической системы, согласно которому изменение изобарного потенциала  $\Delta G$  реагирующей системы в окрестности химического равновесия равно нулю.

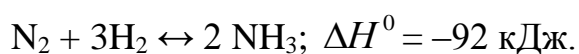
Чем больше величина константы химического равновесия, тем больше скорость прямой реакции по сравнению со скоростью обратной на начальной стадии установления равновесия. В этом случае в системе находится меньшее количество реагентов по сравнению с продуктами реакции, и, когда устанавливается равновесие, говорят, что оно смещено вправо. При относительно малой величине константы равновесия, напротив, равновесие смещено влево, то есть к исходным веществам.

*Положение химического равновесия зависит от природы реагентов, концентрации реагирующих веществ (или парциальных давлений в системе) и температуры.*

Эта зависимость описывается **принципом Ле-Шателье**: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие (изменение концентраций, температуры, давления и т.д.), то равновесие смещается в сторону той из двух взаимно противоположных реакций, результатом которой будет ослабление (компенсация) произведенного внешнего воздействия».

В частности, если повышать концентрации реагирующих веществ, равновесие смещается вправо – в сторону продуктов реакции. Напротив, при повышении концентрации продуктов равновесие смещается влево – в сторону реагентов.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции. Примером может служить реакция синтеза аммиака, которая экзотермична ( $\Delta H^0 = -92$  кДж).



Нагревание системы приведет к смещению положения равновесия влево, в сторону исходных веществ – водорода и азота, а охлаждение – вправо, в сторону образования аммиака.

Увеличение давления смещает равновесие химической реакции в сторону образования меньшего числа частиц в газовой системе, а уменьшение давления – в сторону образования большего числа частиц. Если же в результате гомогенной реакции в газовой фазе общее число частиц не изменяется, изменение давления в системе не оказывает влияния на положение равновесия. Этот же вывод легко получить, рассматривая выражение для константы химического равновесия  $K_p$  (3.13).

**Пример 5.** Константа равновесия гомогенной системы  $A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow 2C_{(г)}$  равна 0,5. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ, если начальные концентрации равны  $C_{0A} = 3$  моль/л,  $C_{0B} = 5$  моль/л.

**Решение**

Пусть к моменту установления равновесия начальные концентрации  $C_{0A}$  и  $C_{0B}$  уменьшатся на  $x$  молей. Так как из одного моля  $A$  и  $B$  образуется 2 моля вещества  $C$ , то  $\Delta C_C = 2x$  моль/л. В начальный момент вещества  $C$  не было. Составим таблицу изменения концентраций:

Концентрация	Вещества		
	$A$	$B$	$C$
$C_0$	3	5	0
$\Delta C$	$x$	$x$	$2x$
$C$	$3 - x$	$5 - x$	$2x$

В выражение константы равновесия входят равновесные концентрации веществ:

$$K_c = \frac{C_C^2}{C_A C_B}.$$

Подставив значения, получим:

$$\frac{4x^2}{(3-x)(5-x)} = 0,5;$$

$$4x^2 = 0,5(15 - 8x + x^2); x = 1 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации равны:

$$C_A = 3 - 1 = 2 \text{ моль/л; } C_B = 5 - 1 = 4 \text{ моль/л; } C_C = 2 \cdot 1 = 2 \text{ моль/л.}$$

**Пример 6.** В процессе синтеза аммиака  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  равновесие установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л):  $C_{N_2} = 2,5$ ;  $C_{H_2} = 1,8$ ;  $C_{NH_3} = 3,6$ .

Рассчитайте константу равновесия реакции и исходные концентрации азота и водорода. Начальная концентрация аммиака равна нулю.

**Решение**

Составляем таблицу изменения концентраций, в которую вносим из условия задачи равновесные концентрации. Определяем константу равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2} \cdot C_{H_2}^3} = \frac{(3,6)^2}{2,5 \cdot (1,8)^3} = 0,89.$$

Поскольку в начальный момент времени аммиака не было, то в ходе реакции изменение его концентрации составило 3,6 моля. Изменение концентраций  $\Delta C$  участников равновесия пропорционально коэффициентам в уравнении реакции.

Концентрации	Вещества		
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$C_0$	7,2	4,3	0
$\Delta C$	5,4	1,8	3,6
$C$	1,8	2,5	3,6

Исходные концентрации азота и водорода находим путем сложения равновесных концентраций с их изменениями в ходе реакции.

**Пример 7.** Химическое равновесие реакции  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$  в газовой фазе установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $C_{CO_2} = 7$ ,  $C_{H_2} = 5$ ,  $C_{CO} = 10$ ,  $C_{H_2O} = 14$ . Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации H<sub>2</sub>O до 11 моль/л. Вычислить новые равновесные концентрации реагирующих веществ ( $C'$ ) после смещения равновесия.

### Решение

Согласно принципу Ле-Шателье, при уменьшении концентрации H<sub>2</sub>O равновесие сместилось в сторону прямой реакции, т.е. концентрации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> уменьшились, а концентрации CO и H<sub>2</sub>O увеличились на одинаковую величину, так как все вещества реагируют в одинаковом соотношении.

Обозначим изменение концентрации всех веществ через  $x$  моль/л. После смещения равновесия новые равновесные концентрации реагирующих веществ  $C$  (моль /л) стали такими, как указано в таблице.

Составляем таблицу изменения концентраций.

Концентрации	Вещества			
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
$C$	7	5	10	14
$\Delta C$	$x$	$x$	$x$	$x$
$C'$	$7 - x$	$5 - x$	$10 + x$	$11 + x$

Константа равновесия данной реакции равна:

$$K_c = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = \frac{10 \cdot 14}{7 \cdot 5} = 4.$$

Подставляем новые равновесные концентрации  $C'$  в выражение для константы равновесия  $K_c$ :

$$4 = \frac{(10+x)(11+x)}{(7-x)(5-x)}.$$

Найдем корни этого уравнения:

$$x_{1,2} = 11,5 \pm \sqrt{(11,5)^2 - 10}.$$

Корень  $x_1 = 22,6$  мы отбрасываем, поскольку уменьшение концентрации  $CO_2$  и  $H_2$  не может быть большим, чем исходные концентрации этих веществ. Поэтому реальным будет корень  $x_2 = 0,44$  моль/л. Тогда новыми равновесными концентрациями будут:

$$C'_{CO_2} = 7 - 0,44 = 6,56 \text{ моль/л}; \quad C'_{H_2} = 5 - 0,44 = 4,56 \text{ моль/л};$$

$$C'_{CO} = 10 + 0,44 = 10,44 \text{ моль/л}; \quad C'_{H_2O} = 11 + 0,44 = 11,44 \text{ моль/л}.$$

**Пример 8.** Вычислите константу равновесия при  $T = 298 \text{ K}$  для реакции  $2NO_{2(g)} \leftrightarrow N_2O_{4(g)}$ , пользуясь значениями  $\Delta G^0_{298}$ .

**Решение**

Вычисляем

$$\Delta G^0_{xp} = \Delta G^0_{N_2O_4} - 2 \cdot \Delta G^0_{NO_2} = 98,3 - 2 \cdot 51,8 = -5,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Подставляя в уравнение  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  числовые значения, получаем:

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{5,3 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = -2,14; \quad K_p = 0,12.$$

### Задачи

**1** Реакция идет по уравнению  $A_{(г)} + 2B_{(г)} \rightarrow C_{(г)}$ . Как изменится скорость реакции, если давление увеличить в 3 раза и одновременно повысить температуру на  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Ответ: увеличится в 729 раз.

**2** Реакция протекает по уравнению  $2A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow 2C_{(г)}$ . Как изменится скорость реакции при уменьшении давления в системе в 2 раза и одновременном понижении температуры на  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Температурный коэффициент скорости равен 2.

Ответ: уменьшится в 128 раз.

**3** Скорость реакции возросла в 243 раза, температурный коэффициент равен 3. На сколько градусов была повышена температура?

Ответ: на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**4** Скорость реакции возросла в 100 раз. Температурный коэффициент равен 2,5. На сколько градусов была повышена температура?

Ответ: на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**5** При повышении температуры на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  скорость реакции возросла в 32 раза. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.

Ответ:  $\gamma = 2$ .

**6** Реакция протекает по уравнению  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Как изменится скорость прямой реакции, если концентрацию азота увеличить в 4 раза, а концентрацию водорода – в 2 раза?

Ответ: возрастет в 32 раза.

**7** Реакция протекает по уравнению  $2A + B \rightarrow C$ . Начальные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $C_A = 0,8$ ,  $C_B = 0,6$ . Как изменится скорость реакции, если концентрацию вещества  $B$  увеличить до 0,9, а вещества  $A$  до 1,2 моль/л?

Ответ: возрастет в 3,4 раза.

**8** Реакция протекает по уравнению  $2A + B \rightarrow C$ . Начальные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $C_A = 2,5$ ,  $C_B = 8$ . Как изменится скорость реакции, если концентрацию вещества  $A$  уменьшить до 1,5, а вещества  $B$  до 4 моль/л?

Ответ: уменьшится в 5,6 раза.

**9** Омыление этилацетата описывается следующим уравнением  $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ . Начальная концентрация эфира 0,02 моль/л, щелочи 0,1 моль/л. По истечении некоторого времени прореагировало 75 % эфира, и скорость реакции стала равной  $4,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л·мин. Вычислить начальную скорость реакции.

Ответ:  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин.

**10** Реакция между веществами  $A$  и  $B$  протекает по следующему уравнению  $2A + B \rightarrow C$ . Начальные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $C_A = 6$ ,  $C_B = 5$ . Константа скорости реакции равна  $0,5\text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ . Вычислите скорость химической реакции в начальный момент и в тот момент, когда в системе останется 45 % вещества  $B$ .

Ответ: 90; 0,28 моль/л·с.

**11–13** Рассчитайте, во сколько раз изменится константа скорости реакции при увеличении температуры от  $t_1$  °С до  $t_2$  °С, если энергия активации равна  $E_a$ , кДж/моль.

№ задачи	$t_1$ , °С	$t_2$ , °С	$E_a$ , кДж/моль	Ответ
11	227	727	95,6	$10^5$
12	57	127	180,2	$10^5$
13	227	727	38,2	$10^2$

**14** Во сколько раз станет больше скорость прямой реакции по сравнению со скоростью обратной реакции в системе  $2A_{(г)} + 3B_{(г)} \rightleftharpoons 2C_{(г)}$  при увеличении давления в 2 раза?

Ответ: в 8 раз.

**15** В системе  $2A + B \rightarrow C$  концентрацию  $A$  увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию  $B$  – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

Ответ: в 48 раз.

**16** Реакция протекает по уравнению  $H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightarrow 2HI_{(г)}$ . Константа скорости реакции равна 0,16 моль/л. Начальные концентрации веществ были (моль/л):  $C_{H_2} = 0,04$ ,  $C_{I_2} = 0,05$ . Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда  $C_{H_2}$  стала равной 0,03 моль/л.

Ответ:  $3,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с.

**17** Реакция протекает по уравнению  $A + B \rightarrow C$ . Начальные концентрации веществ  $A = 0,1$  моль/л,  $B = 0,1$  моль/л. Через некоторое время концентрация вещества  $A$  стала равной 0,04 моль/л. Во сколько раз уменьшится скорость реакции?

Ответ: в 6,25 раза.

**18** Реакция идет по уравнению  $A + 2B \rightarrow C$ . Константа скорости равна  $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{с}$ , а начальные концентрации (моль/л):  $C_A = 0,3$ ,  $C_B = 0,5$ . Вычислите скорость реакции в начальный момент и после того, как прореагирует 0,1 моль/л вещества  $A$ .

Ответ: 0,03; 0,0072 моль/л·с.

**19** Реакция протекает по уравнению  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ . Константа скорости реакции равна  $5 \cdot 10^{-4}$  л/моль·мин. Начальная концентрация  $N_2O$  равна 3,2 моль/л. Вычислите скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда разложится 25 %  $N_2O$ .

Ответ:  $5,12 \cdot 10^{-3}$ ;  $28,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин.

**20** Реакция протекает по уравнению  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ . Начальные концентрации веществ равны (моль/л);  $C_{NO} = 0,03$ ,  $C_{O_2} = 0,05$ . Как изменится скорость реакции

вследствие увеличения концентрации кислорода до 0,1, а оксида азота до 0,06 моль/л?

Ответ: увеличится в 8 раз.

**21** Константа равновесия гомогенной системы  $A + B \rightleftharpoons 2C$  равна 50. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л, а вещества  $C$  в начале реакции не было.

Ответ:  $C_A = 0,06$ ;  $C_B = 0,26$ ;  $C_C = 0,88$ . Все в моль/л.

**22** Реакция протекает по уравнению:  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ . Начальные концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2$  равны: (моль/л):  $C_{\text{CO}} = 0,28$ ;  $C_{\text{Cl}_2} = 0,09$ . Начальная концентрация  $\text{COCl}_2$  равна нулю. Равновесная концентрация  $\text{CO}$  равна 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия.

Ответ: 40.

**23** Реакция протекает по уравнению  $A_{(г)} + B_{(г)} \rightleftharpoons C_{(г)} + D_{(г)}$ . Исходные концентрации веществ  $C_A = 0,8$  моль/л,  $C_B = 0,8$  моль/л, а равновесная концентрация вещества  $C = 0,6$  моль/л. Вычислите константу равновесия.

Ответ: 9.

**24** В системе  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  равновесная концентрация  $\text{NO}_2$  равна 0,06 моль/л,  $\text{NO}$  – равна 0,24 моль/л,  $\text{O}_2$  – равна 0,12 моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}_2$ .

Ответ: 1,92; 0,3 моль/л.

**25** Равновесная концентрация в системе  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  для  $\text{N}_2\text{O}_4$  равна 0,02 моль/л, а для  $\text{NO}_2$  – 0,03 моль/л. Вычислите равновесные концентрации после смещения равновесия в результате увеличения давления в 3 раза.

Ответ: концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  равна 0,076 моль/л;  
концентрация  $\text{NO}_2$  равна 0,058 моль/л.

**26–29** Химическое равновесие гомогенной системы  $A + B \rightleftharpoons C + D$  установилось при концентрациях (моль/л), указанных в таблице. Затем концентрацию одного из веществ увеличили (+) или уменьшили (–) на величину, указанную в скобках. Вычислите новые равновесные концентрации веществ после смещения равновесия.

№ задачи	$A$	$B$	$C$	$D$
26	9	8	6(–6)	12
27	0,04 (–0,04)	0,64	0,16	0,16

28	2	20	4	8 (+8)
29	18	16	12(-12)	24

Ответы: 26)  $C_A = 6,52$ ;  $C_B = 5,52$ ;  $C_C = 2,48$ ;  $C_D = 14,48$ . Все в моль/л;

27)  $C_A = 0,027$ ;  $C_B = 0,667$ ;  $C_C = 0,133$ ;  $C_D = 0,133$ . Все в моль/л;

28)  $C_A = 2,85$ ;  $C_B = 20,85$ ;  $C_C = 3,15$ ;  $C_D = 15,15$ . Все в моль/л;

29)  $C_A = 13,04$ ;  $C_B = 11,04$ ;  $C_C = 4,96$ ;  $C_D = 28,96$ . Все в моль/л.

**30** Химическое равновесие реакции  $A_{(г)} \rightleftharpoons B_{(г)} + C_{(г)}$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $C_A = 10$ ,  $C_B = 2$ ,  $C_C = 4$ . В равновесную систему добавили вещество  $C$  в количестве 4 моль/л. Вычислите новые равновесные концентрации реагирующих веществ после смещения равновесия.

Ответ:  $C_A = 10,8$ ;  $C_B = 1,2$ ;  $C_C = 7,2$ . Все в моль/л.

**31** Равновесные концентрации веществ в системе  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$  равны:  $[CO] = 0,02$ ;  $[Cl_2] = 0,01$ ;  $[COCl_2] = 0,02$  моль/л. Равновесие нарушено вследствие увеличения концентрации  $Cl_2$  на 0,003 моль/л. Вычислите новые равновесные концентрации после смещения равновесия.

Ответ:  $[CO] = 0,0186$  моль/л;  $[Cl_2] = 0,0116$  моль/л;  
 $[COCl_2] = 0,0214$  моль/л.

**32** Равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ , равны (моль/л):  $[PCl_5] = 0,005$ ;  $[PCl_3] = 0,06$ ;  $[Cl_2] = 0,08$ . Вычислите новые равновесные концентрации после смещения равновесия вследствие увеличения концентрации хлора в 2 раза.

Ответ:  $[PCl_5] = 0,009$  моль/л;  $[PCl_3] = 0,056$  моль/л;  
 $[Cl_2] = 0,156$  моль/л.

**33** Константа равновесия гомогенной реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  равна 1,5. Начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  равны 5 и 6 моль/л соответственно, а концентрации веществ  $C$  и  $D$  равны нулю. Вычислите равновесные концентрации всех веществ.

Ответ:  $C_A = 2$  моль/л;  $C_B = 3$  моль/л;  $C_C = C_D = 3$  моль/л.

**34** Исходные концентрации  $NO$  и  $Cl$  в системе  $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$  равны:  $C_{NO} = 2$ ;  $C_{Cl_2} = 3$  (моль/л). Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 %  $NO$ .

Ответ: 0,022.

**35** В химической реакции  $H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$  в момент равновесия установились следующие концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $C_{H_2} = 0,25$ ;  $C_{I_2} = 0,05$ ;  $C_{HI} = 0,9$ . Вычислите начальные концентрации водорода и йода, если в начале реакции концентрация йодоводорода была равна нулю.



Ответ:  $C_{\text{H}_2} = 0,7$ ;  $C_{\text{I}_2} = 0,5$ . Все в моль/л.

**40–43** Вычислите константы равновесия гомогенных реакций в газовой фазе, пользуясь значениями  $\Delta G_{298}^0$  веществ участников реакции (нумерация веществ идет по реакции слева направо).

№ задачи	Уравнение реакции				$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль			Ответ
	1	2	3	4	1	3	4	
40	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$				-300	-315		$4,3 \cdot 10^2$
41	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$				-300	-370		$1,9 \cdot 10^{12}$
42	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$				-137	-394		$1,1 \cdot 10^{45}$
43	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$				-394	-137	-229	$1,2 \cdot 10^{-5}$

**44–45** Обратимая реакция протекает по уравнению  $2A + 3B \rightleftharpoons 6C + D$ . Вычислите равновесную концентрацию вещества  $C$ ,  $[C]$ , и начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$ ,  $C_A$  и  $C_B$ , по равновесным концентрациям веществ, указанным в таблице. В начале реакции вещества  $C$  и  $D$  отсутствовали.

№ задачи	$[A]$	$[B]$	$[D]$
44	0,2	0,4	1,4
45	1,1	0,8	0,5

Ответы:

44)  $[C] = 8,4$ ;  $C_A = 3,0$ ;  $C_B = 4,6$ . Все в моль/л.

45)  $[C] = 3,0$ ;  $C_A = 2,1$ ;  $C_B = 2,3$ . Все в моль/л.

## 4 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Молекулы и любые типы веществ состоят из связанных между собой атомов.
2. Свойства отдельных атомов и строение химических соединений определяются строением электронных оболочек атомов.

### 4.1 Строение электронных оболочек атомов

1. Любой атом состоит из ядра и электронов.
2. Электрический заряд ядра положителен, а электронов – отрицателен. Заряд любого электрона равен  $-1$  (здесь и далее применяется атомная система единиц).
3. Заряд ядра и количество электронов в нейтральном атоме определяются порядковым номером химического элемента в таблице Менделеева. Например, кислород имеет порядковый номер 8. Это означает, что заряд ядра атома кислорода равен  $+8$ , и количество электронов в атоме O равно 8. При этом общий заряд атома равен 0.
4. Заряд ядра атома в химических процессах остается постоянным, а количество электронов в атоме может изменяться. Если нейтральный атом потерял один или несколько электронов, он становится отрицательным ионом, а если приобрел – то положительным ионом. Например, атом кислорода в химических процессах обычно приобретает два электрона и превращается в ион  $O^{2-}$ .
5. Электроны в атоме распределяются по орбиталиям. Атомной орбиталью называется состояние электрона, которое однозначно характеризуется тремя квантовыми числами: главным (эта величина обозначается буквой  $n$ ), орбитальным ( $l$ ) и магнитным ( $m$ ).
6. Электроны, которые располагаются на одной орбитали, различаются между собой еще одним квантовым числом – спиновым, которое обозначается символом  $m_s$ .
7. Таким образом, всего существуют 4 разных квантовых числа ( $n, m, l, m_s$ ). В любом изолированном атоме электроны распределяются так, чтобы у каждого электрона был свой набор из этих чисел, не совпадающий с наборами для других электронов. **Принцип Паули:** в любом состоянии с определенными значениями четырех квантовых чисел  $n, m, l, m_s$  может находиться не более одного электрона (т.е., в одном состоянии находится либо один электрон, либо ни одного). Отсюда следует, что на одной орбитали могут находиться не более двух электронов, имеющих разные значения спинового числа.
8. Возможные значения квантовых чисел:  
 $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ;  
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ ;  
 $m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, (l-1), l$ ;

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

9. Вместо численных значений числа  $l$  обычно используют следующие буквенные обозначения:

Значения числа $l$	0	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

10. В соответствии с приведенными выше правилами в каждом атоме существует бесконечное число возможных состояний электронов. Для классификации этих состояний используется тот факт, что электрон в разных состояниях имеет разные энергии. Группе состояний с одинаковым значением числа  $n$  сопоставляется понятие «уровень энергии»; а для части этих состояний, имеющих одинаковое значение также и числа  $l$ , сопоставляется понятие «подуровень энергии». На шкале энергий в нижней части располагают уровни с наименьшей энергией, а выше – уровни с более высокими энергиями.
11. При этом используют **правила Клечковского**: *заполнение электронами подуровней в атоме происходит последовательно с увеличением суммы  $(n + l)$  подуровней, а при одинаковом значении этой суммы вначале заполняется подуровень с меньшим значением  $n$ .*
12. В соответствии с правилами Клечковского, последовательность энергетических подуровней в атоме может быть представлена рядом:  
 $E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p) < E(4s) < E(3d) < E(4p) < E(5s) < E(4d) < E(5p) < E(6s) \dots$
13. Эта последовательность графически выглядит следующим образом:

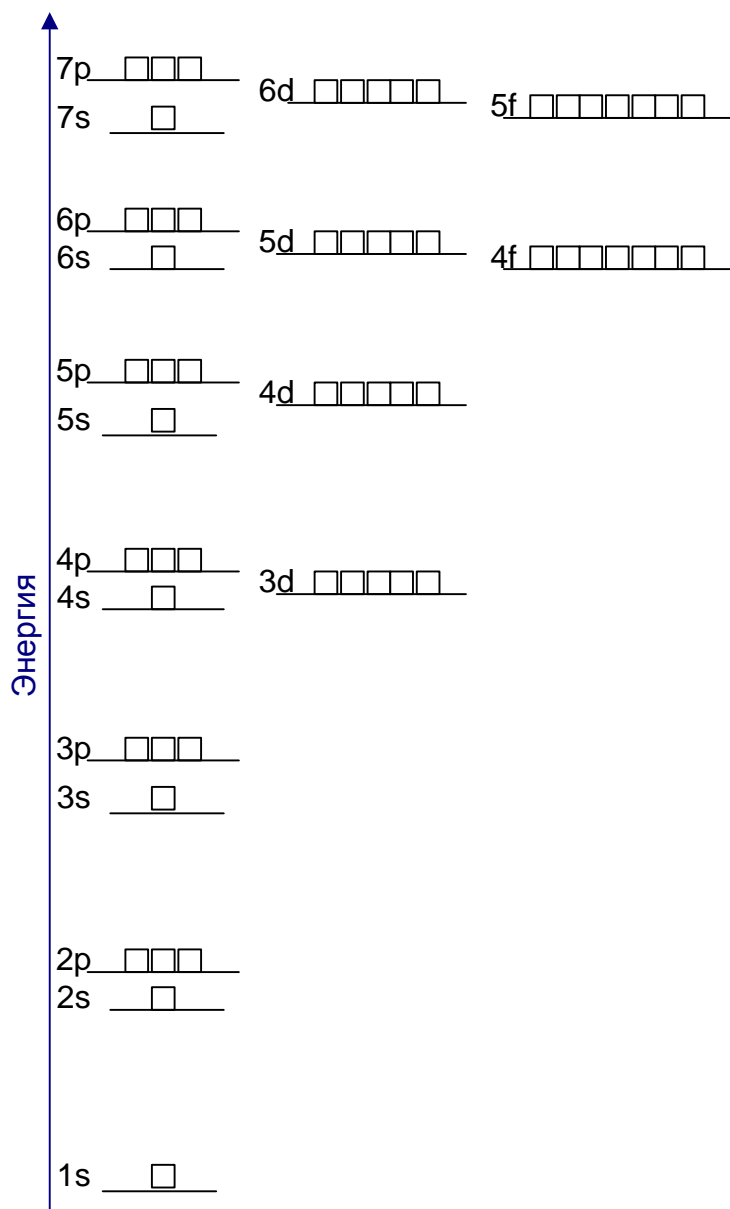


Рис. 1. Последовательность уровней и подуровней в атомах на энергетической шкале для атомов с  $Z \leq 59$ . Здесь каждая орбиталь представлена в виде клетки (квантовой ячейки), внутрь которой можно вставлять стрелки  $\uparrow$  и  $\downarrow$ , соответствующие разным значениям числа  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

14.С помощью схемы, приведенной на рис. 1, можно записать последовательность заполненных уровней и подуровней для конкретных атомов. Если известно количество электронов в атоме, то в вышеприведенной схеме в каждую клетку, начиная с самой нижней, нужно вставить по две стрелки ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ), соответствующие

двум возможным ориентациям спина. Общее количество стрелок во всей схеме должно быть равно числу электронов в атоме.

15. Особо следует рассмотреть случай, когда количества электронов недостаточно, чтобы целиком заполнить все состояния верхнего заполняемого уровня. В этом случае нужно использовать правило **Гунда**: электроны заполняют состояния так, чтобы суммарный спин электронов был максимальным. С этой целью можно вначале в каждой квантовой клетке разместить по одному электрону со спином  $\uparrow$ , а затем, если все клетки уже содержат по одному электрону, разместить в них оставшиеся электроны – со спином  $\downarrow$ .
16. Пример: атом кислорода. В этом атоме имеется 8 электронов, соответственно, нужно а) полностью заполнить клетки, соответствующие подуровням  $1s$  и  $2s$ ; б) во всех трех клетках подуровня  $2p$  разместить по одному электрону со спином  $\uparrow$ , а в левую клетку дополнительно поместить электрон со спином  $\downarrow$ .

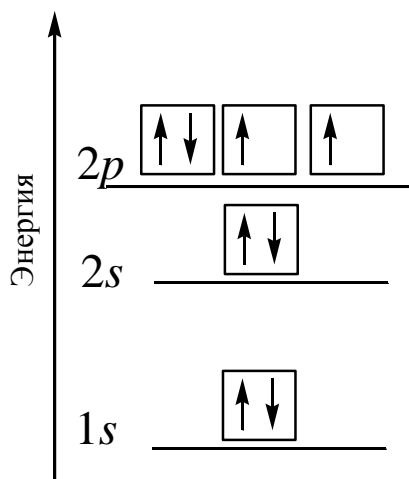


Рис. 2. Распределение электронов по состояниям в нейтральном атоме кислорода.

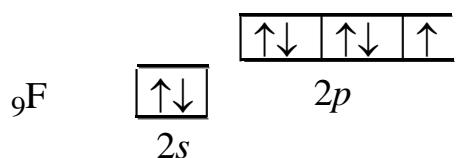
17. Электронная конфигурация атома – это последовательно записанные состояния электронов в атоме с учетом их заполнения. Пример: электронная конфигурация атома кислорода  ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ . Надстрочные индексы – это количество электронов на соответствующем подуровне.

#### 4.2 Строение молекул. Валентность атомов

1. Объединение атомов в молекулу возможно только в том случае, если энергия молекулы меньше, чем суммарная энергия отдельных атомов.
2. Основной характеристикой *атома*, определяющая его способность участвовать в химическом соединении, является **валентность**, то

есть способность образовывать определенное число химических связей.

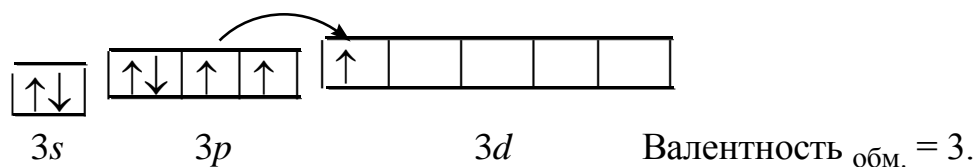
3. Электроны, которые осуществляют связь между атомами, принадлежат двум взаимодействующим атомам и имеют противоположные направления спинов (обобществлённые электронные пары). Образование таких пар возможно по двум различным механизмам – обменном и донорно-акцепторном.
4. При *обменном* механизме происходит спаривание электронов, ранее принадлежавших двум разным атомам, сближающимся в процессе образования молекулы. Для возникновения таких пар необходимо наличие на внешних орбиталях каждого из атомов одиночных (неспаренных) электронов.
5. Пример: молекула фтора  $F_2$ . В отдельном атоме фтора валентные электроны распределены по квантовым ячейкам следующим образом:



Из этой структуры видно, что атом фтора имеет один неспаренный электрон и его валентность равна единице.

6. В ряде случаев валентность оказывается более высокой, чем та, которая прогнозируется на основании структуры атома в основном состоянии. Число неспаренных электронов на орбиталях атома может увеличиваться за счет энергии, выделяемой при образовании молекулы (*промотирование* электронов). Пример:

Первое возбужденное состояние атома  $Cl^*$



7. Другой механизм образования химической связи – *донорно-акцепторный*. В этом случае пара электронов на внешней орбитали одного из атомов (донора) становится общей для двух атомов, если второй атом (акцептор) имеет свободную (вакантную) внешнюю орбиталь. Пример – ион  $(NH_4)^+$ .
8. Общая валентность атома равна сумме валентностей по обоим механизмам: обменному и донорно-акцепторному.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ В АУДИТОРИИ

1. Исходя из правил Клечковского, докажите справедливость последовательности подуровней, приведенной в п.п. 12-13 раздела «Строение электронных оболочек атомов».
2. Определите, сколько электронов может находиться на втором энергетическом уровне.
3. Рассмотрите атомы с порядковыми номерами от 3 до  $3+N$ , где  $N$  – число студентов в группе (Каждому студенту дается задание рассмотреть один конкретный атом с порядковым номером, соответствующим номеру студента в журнале группы.) Определите заряд ядра этого атома, число электронов в нейтральном атоме, в ионах с зарядами  $\pm 1$ . Какой заряд иона наиболее характерен для данного атома в его соединениях?
4. Для выбранного атома составьте схему распределения электронов по уровням, учитывая правило Гунда.
5. Для электронов выбранного атома, расположенных на самом нижнем и самом верхнем подуровнях, запишите значения всех квантовых чисел.
6. Запишите электронную конфигурацию атома железа.
7. Определите валентности атомов серы и хлора. Почему для серы характерны четные валентности, а для хлора – нечетные? Ответ мотивируйте, построив электронные структуры внешних оболочек этих атомов.
8. Определите валентности атомов в молекуле воды.

## 5 РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 5.1 Способы выражения концентрации растворов

*Раствором* называется *гомогенная система переменного состава, образованная двумя или несколькими веществами (компонентами)*.

Важнейшая характеристика раствора – *концентрация*, выражающая относительное содержание растворенного вещества в растворе.

Наиболее употребительные способы выражения концентрации вещества в растворе приведены в таблице 5.1.

Так как вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах (закон эквивалентов), то растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. В общем случае, объемы растворов  $V_1$  и  $V_2$  прореагировавших веществ обратно пропорциональны их нормальностям ( $C_{N1}$ ,  $C_{N2}$ ):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}} \text{ или } C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (5.1)$$

При взаимодействии раствора объемом  $V$ , выраженному в мл, и нормальностью  $C_N$  с твердым веществом массой  $m_A$  и эквивалентной массой  $m_Э$  закон эквивалентов выражается соответствием:

$$C_N \cdot V = \frac{m_A \cdot 1000}{m_Э} \quad (5.2)$$

Рассмотрим решение типичных задач.

**Пример 1.** Азотную кислоту массой 10 г растворили в 40 мл воды. Плотность полученного раствора 1,115 г/мл. Вычислите массовую долю  $\text{HNO}_3$  в полученном растворе  $\omega(\text{HNO}_3)$ , молярную  $C_M$ , нормальную  $C_N$  и моляльную  $C_m$  концентрации азотной кислоты в растворе.

#### Решение

1 Для определения массовой доли найдем массу раствора  $m_p$  (плотность воды равна 1 г/мл), масса воды равна 40 г или 0,04 кг):

$$m_p = m_B + m(\text{H}_2\text{O}) = 10 + 40 = 50 \text{ г,}$$

и вычислим массовую долю  $\text{HNO}_3$  в полученном растворе:

$$\omega = \frac{m_B \cdot 100\%}{m_p} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_p} \cdot 100 \% = \frac{10}{50} \cdot 100 \% = 20 \%$$



2 Для определения молярной концентрации найдем количество вещества  $\text{HNO}_3$ , содержащееся в 1 л раствора.

Для этого найдем массу 1 л (1000 мл) раствора:

$$m_p = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,115 = 1115 \text{ г,}$$

определим массу азотной кислоты в этом растворе:

$$m(\text{HNO}_3) = m_p \cdot \omega = 1115 \cdot 0,2 = 223 \text{ г}$$

и вычислим молярную концентрацию  $\text{HNO}_3$  в растворе:

$$C_M = \frac{n(\text{HNO}_3)}{V} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3} \cdot V} = \frac{223}{63 \cdot 1} = 3,54 \text{ моль/л, или } 3,54 \text{ М.}$$

3 Для определения нормальной концентрации найдем количество моль-эквивалентов  $\text{HNO}_3$ , содержащееся в 1 л раствора.

Для этого найдем эквивалентную массу  $\text{HNO}_3$ :

$$m_3(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3)/1 = 63 \text{ г/моль-экв}$$

и вычислим нормальную концентрацию  $\text{HNO}_3$

$$C_N = \frac{n_3(\text{HNO}_3)}{V} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{э}(\text{HNO}_3)} \cdot V} = \frac{223}{63 \cdot 1} = 3,54 \text{ моль-экв/л, или } 3,54 \text{ н.}$$

4 Рассчитаем моляльную концентрацию:

$$C_m = \frac{n(\text{HNO}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M_{\text{HNO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{223}{63 \cdot 0,04} = 88,5 \text{ моль/кг.}$$

Так как молярная масса  $\text{HNO}_3$  равна эквивалентной массе ( $\text{HNO}_3$  – одноосновная кислота, то нормальная (эквивалентная) концентрация равна молярной концентрации

$$C_N = C_M = 3,54 \text{ моль-экв/л, или } 3,54 \text{ н.}$$

Таблица 5.1

## Способы выражения концентрации растворов

Название и обозначение	Определение	Расчетная формула	Пример	Размерность
Массовая доля $\omega$	Отношение массы растворенного вещества $m_{\text{в}}$ к массе раствора $m$	а) $\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_p}$ б) $\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_p} \cdot 100 \%$	20 % раствор соли в воде: 20 г соли (вещества) содержится в 100 г раствора	а) нет б) масс. %
Молярная доля $N$	Отношение количества растворенного вещества $n_A$ к общему количеству всех веществ в растворе	$N_A = \frac{n_A}{n_1 + n_2 + \dots + n_A}$		Нет
Молярная концентрация (молярность) $C_M$	Отношение количества растворенного вещества $n_A$ к объему раствора $V$	$C_M = \frac{n_A}{V}$	1 М $K_2SO_4$ : раствор $K_2SO_4$ , содержащий 1 моль $K_2SO_4$ в 1 л раствора	моль/л
Нормальная концентрация (нормальность) $C_N$	Отношение количества моль-эквивалентов $n_{\text{э}}$ вещества к объему раствора $V$	$C_N = \frac{n_{\text{э}}}{V}$	$C_N(H_2SO_4) = 1$ н: раствор $H_2SO_4$ , содержащий 1 моль-экв $H_2SO_4$ в 1 л раствора	моль-экв/л
Моляльная концентрация (моляльность) $C_m$	Отношение количества растворенного вещества $n_A$ к массе растворителя $m_B$	$C_m = \frac{n_A}{m_B}$	$C_m = 1$ моль/кг $K_2SO_4$ : раствор $K_2SO_4$ , содержащий 1 моль вещества ( $K_2SO_4$ ) в 1 кг воды (растворителя)	моль/кг

## Примеры расчета эквивалентных масс кислот, оснований, солей

Класс вещества и формула для определения эквивалентной массы $m_{\text{Э}}$	Пример
Кислота $m_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}}$	$m_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль-ЭКВ}$
Основание $m_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}}$	$m_{\text{Э}(\text{NaOH})} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = 40 \text{ г/моль-ЭКВ};$ $m_{\text{Э}(\text{Ca(OH)}_2)} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль-ЭКВ}$
Соль $m_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{соли}}}{(\text{валентность металла}) \cdot (\text{число атомов металла})}$	$m_{\text{Э}(\text{CaCl}_2)} = \frac{M_{\text{CaCl}_2}}{2 \cdot 1} = \frac{111}{2} = 55,5 \text{ г/моль-ЭКВ}$

## 5.2 Физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Давление пара растворов. Закон Рауля

Давление насыщенного пара растворов нелетучих веществ ниже давления насыщенного пара чистого растворителя при той же температуре. Понижение давления пара объясняется тем, что поверхность раствора частично занята сольватированными молекулами растворенного вещества, благодаря чему уменьшается концентрация самого растворителя и способность его к испарению.

Если обозначить давление пара растворителя через  $P_0$ , а раствора через  $P$ , то разность  $(P_0 - P) = \Delta P$ , отнесенная к  $P_0$ , называется относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором  $(\Delta P/P_0)$ . Согласно закону Рауля, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{n + N}, \quad (5.7)$$

где  $N$  – число молей растворителя,

$n$  – число молей растворенного вещества

Число молей определяется отношением массы вещества к его молярной массе.

$$n = \frac{m}{M}, \quad (5.8)$$

Для разбавленных растворов количество вещества растворителя во много раз больше, чем количество растворенного вещества ( $N \gg n$ ), поэтому величиной  $n$  в знаменателе в выражении (5.7) можно пренебречь, и уравнение принимает вид (5.9):

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N}. \quad (5.9)$$

Давление пара раствора связано с давлением пара растворителя следующим соотношением:

$$P = P_0 \frac{N}{n + N}. \quad (5.10)$$

**Пример 2.** Сколько граммов метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) необходимо растворить в 360 г воды, чтобы давление пара раствора при  $15^\circ\text{C}$  было 1200 Па? Давление паров при этой температуре равно 1227,8 Па.

### Решение

Находим величину понижения давления пара  $\Delta P$ :

$$\Delta P = P_0 - P = 1227,8 - 1200 = 27,8 \text{ Па,}$$

молярные массы метанола и воды

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль,}$$

и выражаем число молей растворенного вещества  $n$  и растворителя  $N$ :

$$n = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{32},$$

$$N = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{360}{18} = 20 \text{ моль.}$$

Подставив данные в формула (5.7), находим:

$$\frac{27,8}{1227,8} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{32 \cdot 20};$$

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{27,8 \cdot 32 \cdot 20}{1227,8} = 14 \text{ г.}$$

### 5.2.1 Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов (следствия из закона Рауля)

Из закона Рауля вытекают два следствия: *растворы кипят при более высоких и замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель.* Причем величины повышения температуры кипения  $\Delta t_{\text{кип}}$  и понижения температуры замерзания  $\Delta t_{\text{зам}}$  разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (5.11)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m, \quad (5.12)$$

где  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная;

$K$  – криоскопическая постоянная;

$C_m$  – моляльная концентрация, то есть число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя.

$$C_m = \frac{m_A \cdot 1000}{M_A \cdot m_B}, \quad (5.13)$$

где  $m_A$  – масса растворенного вещества, г;

$M_A$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_B$  – масса растворителя, г;

1000 – переводной коэффициент от граммов к килограммам.

$E$  и  $K$  – величины, постоянные для каждого растворителя, определяются только его природой и не зависят от свойств растворенного вещества. Физический смысл постоянных  $E$  и  $K$  выявляется при условии, что  $C_m = 1$  моль/кг. Тогда из (5.11) и (5.12) следует что  $\Delta t_{\text{кип}} = E$  и  $\Delta t_{\text{зам}} = K$ . Следовательно,  $E$  – это повышение температуры кипения,  $K$  – понижение температуры замерзания одномоляльного раствора. Для водных растворов  $E = 0,52$  °С·кг/моль, а  $K = 1,86$  °С·кг/моль.

Уравнения (5.11) и (5.12) можно применить для определения молярных масс веществ, подставив вместо  $C_m$  соответствующие выражения, тогда:

$$M_A = \frac{E \cdot m_A \cdot 1000}{m_B \cdot \Delta t_{\text{кип}}}, \quad (5.14)$$

$$M_A = \frac{K \cdot m_A \cdot 1000}{m_B \cdot \Delta t_{\text{зам}}}. \quad (5.15)$$

**Пример 3.** При какой температуре будет кипеть и замерзать 10 %-ный раствор уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )?

### Решение

1 Находим массу и молярную массу растворенного вещества и массу воды (растворителя).

Для 10 %-го раствора:

$$m_A = 10 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH}, \quad m_B = 90 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Молярная масса уксусной кислоты  $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$  г/моль.

2 Применяя формулы (5.11) и (5.12), рассчитываем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m_A \cdot 1000}{m_B \cdot M_A} = \frac{0,52 \cdot 10 \cdot 1000}{90 \cdot 60} = 0,96 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{кип. р-ра}} = t_{\text{кип. воды}} + \Delta t_{\text{кип}} = 100 + 0,96 = 100,96 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3 Из формулы (5.12) следует:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K \cdot m_A \cdot 1000}{m_B \cdot M_A} = \frac{1,86 \cdot 10 \cdot 1000}{90 \cdot 60} = 3,44 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{зам.р-ра}}^\circ = t_{\text{зам.воды}}^\circ - \Delta t_{\text{зам.}} = 0 - 3,44 = -3,44 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

### 5.3 Растворы электролитов

В растворах электролитов число частиц растворенного вещества больше, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации за счет процесса электролитической диссоциации. Поэтому для растворов электролитов значения величин  $\Delta P$ ,  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $\Delta t_{\text{зам}}$  более высокие, чем для растворов неэлектролитов. *Отношение найденных опытным путем значений  $\Delta P^{\text{оп.}}$ ,  $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{оп.}}$ ,  $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{оп.}}$  для электролитов к вычисленным теоретически без учета диссоциации называется изотоническим коэффициентом ( $i$ ):*

$$i = \frac{\Delta P^{\text{оп.}}}{\Delta P^{\text{выч.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{оп.}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{выч.}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{оп.}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{выч.}}} \quad (5.16)$$

Изотонический коэффициент  $i$  показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе электролита за счет электролитической диссоциации. Для растворов неэлектролитов  $i = 1$ . *Степенью диссоциации ( $\alpha$ )* называется отношение числа молекул, продиссоциировавших на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе. По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные ( $\alpha > 30 \%$ ) и слабые ( $\alpha < 30 \%$ ). Очень сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы, процесс их диссоциации необратим:



Для слабых электролитов диссоциация – процесс обратимый. Поэтому в растворе между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, подчиняющееся закону действующих масс.



Для равновесия диссоциации запишем выражение для константы равновесия, которая называется константой диссоциации  $K$ :

$$K = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]}. \quad (5.17)$$

Константа диссоциации определяет полноту протекания процесса электролитической диссоциации при данной температуре, способность электролита распадаться на ионы. Чем меньше значение  $K$ , тем слабее электролит.

Константа диссоциации  $K$  и степень диссоциации  $\alpha$  связаны соотношением (5.18) (закон разбавления Оствальда):

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot n}{(1 - \alpha)V}, \quad (5.18)$$

где  $C$  – молярная концентрация электролита, моль/л.

При бесконечном разбавлении раствора электролита ( $V \rightarrow \infty$ ) степень диссоциации  $\alpha$  должна стремиться к единице для сохранения постоянства величины  $K$ . Это составляет суть закона разбавления Оствальда: при уменьшении концентрации электролитов (разбавлении раствора) все электролиты становятся сильными ( $\alpha \rightarrow 1$ ).

При малых значениях  $\alpha$  можно принять  $(1 - \alpha) \approx 1$ . Тогда выражение (5.18) упрощается:

$$K = \alpha^2 \cdot C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (5.19)$$

Между изотоническим коэффициентом  $i$ , степенью диссоциации  $\alpha$  и числом ионов  $\beta$ , на которые распадается молекула электролита при ее диссоциации в растворе, существуют соотношения:

$$i = 1 + \alpha(\beta - 1) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i - 1}{\beta - 1}. \quad (5.20)$$

С учетом диссоциации электролитов, закон Рауля и следствия из него формулы (5.11) и (5.12) для растворов электролитов приобретают вид (5.21) – (5.23):

$$\frac{\Delta P}{P_0} = i \frac{n}{n + N}, \quad (5.21)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m, \quad (5.22)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m. \quad (5.23)$$

**Пример 4.** При растворении 12 г NaOH в 100 г воды температура кипения составила 102,65 °С. Вычислить степень диссоциации NaOH в этом растворе.

### Решение

Используя формулу (5.22),

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m = \frac{i \cdot E \cdot m_A \cdot 1000}{M_A \cdot m_B},$$

определим изотонический коэффициент

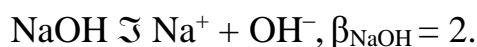
$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип}} \cdot M_A \cdot m_B}{E \cdot m_A \cdot 1000},$$

Подставляя числовые значения в приведенную формулу, имеем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 102,65 - 100 = 2,65 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$i = \frac{2,65 \cdot 40 \cdot 100}{0,52 \cdot 12 \cdot 1000} = 1,69.$$

Определим степень диссоциации  $\alpha$  по формуле (5.20):



$$\alpha = \frac{i-1}{\beta-1} = \frac{1,69-1}{2-1} = 0,69, \text{ или } 69 \text{ } \%.$$

**Пример 5.** Константа диссоциации циановодорода равна  $7,9 \cdot 10^{-10}$ . Найти степень диссоциации HCN в 0,001 М растворе.

#### Решение

Поскольку константа диссоциации HCN очень мала, то для расчета можно использовать формулу (5.19):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 8,9 \cdot 10^{-4}.$$

### 5.4 Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Вода является очень слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



Величина, равная произведению концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  постоянна в любом растворе при данной температуре и составляет, согласно опытным данным, при комнатной температуре  $10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>; она называется ионным произведением воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (5.24)$$

Из этого соотношения вытекает, что в любом водном растворе всегда присутствуют как ионы  $\text{H}^+$ , так и ионы  $\text{OH}^-$ . Зная концентрацию одного из ионов,  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ , легко рассчитать и концентрацию второго иона.

Удобнее вместо концентрации использовать десятичный логарифм концентрации ионов  $\text{H}^+$ , взятый с отрицательным знаком, называемый **водородным показателем pH**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (5.25)$$

Аналогично для концентрации ионов  $\text{OH}^-$  вводится понятие гидроксильного показателя pOH:



$$pOH = -\lg [OH^-]. \quad (5.26)$$

Логарифмируя соотношение (5.24) и меняя знаки на обратные, получим:

$$pH + pOH = 14. \quad (5.27)$$

В нейтральных растворах:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л,  $pH = pOH = 7$ .

В кислых растворах:  $[H^+] > [OH^-]$ ,  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л,  $pH < 7$ ,  $pOH > 7$ .

В щелочных средах:  $[H^+] < [OH^-]$ ,  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л,  $pH > 7$ ,  $pOH < 7$ .

Концентрация ионов  $H^+$  для одноосновной кислоты может быть выражена следующим образом:

$$[H^+] = \alpha \cdot C = \sqrt{K \cdot C_M}, \quad (5.28)$$

где  $C$  – молярная концентрация раствора кислоты, моль/л.

**Пример 6.** Концентрация ионов  $OH^-$  в растворе составляет  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Каково значение  $pH$  раствора?

**Решение**

Из формулы (5.24) для ионного произведения воды определим концентрацию ионов  $H^+$ :

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Применяя формулу (5.25), найдем:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 4 \cdot 10^{-9},$$

$$pH = 8,40.$$

**Пример 7.** Вычислить  $pH$  1 %-го раствора муравьиной кислоты, считая, что плотность раствора 1 г/мл. Константа диссоциации кислоты  $2,1 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение**

100 г раствора содержит 1 г, а 1 л – 10 г  $HCOOH$ , поэтому молярная концентрация кислоты составляет:

$$C_M = \frac{10}{M_{HCOOH}} = \frac{10}{46} = 0,22 \text{ моль/л.}$$

Из формулы (5.28) следует, что:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_M} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,22} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Вычислим рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 6,8 \cdot 10^{-3} = 2,2.$$

### Задачи

**1–6** Вычислить массовую долю (%), молярную, моляльную и нормальную концентрацию указанных растворов (см. таблицу), если известны плотность раствора, масса растворенного вещества и объем воды.

№ задачи	Вещество	Масса растворенного вещества, г	Объем воды, мл	Плотность раствора, г/мл	Ответ			
					Концентрация раствора			
					Нормальная	Массовая доля, %	Молярная	Моляльная
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,45	39,55	1,15	4,9	20,9	2,45	2,70
2	FeSO <sub>4</sub>	5,0	20,0	1,21	3,18	20,0	1,59	1,64
3	HNO <sub>3</sub>	1,1	18,9	1,08	0,94	5,5	0,94	0,92
4	CuSO <sub>4</sub>	1,2	13,8	1,084	1,09	8,0	0,54	0,55
5	NaOH	79,8	186,2	1,33	9,97	30,0	9,97	10,7
6	HCl	36,2	63,8	1,18	11,70	36,2	11,70	15,45

**7** Для нейтрализации 20 мл 0,1 н раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?

Ответ: 10 г.

**8** На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в 1 л 12 г NaOH, израсходовано 24 мл раствора кислоты. Определить нормальность раствора кислоты.

Ответ: 0,25 н.

**9** Какой объем 0,2 н раствора щелочи NaOH потребуется для осаждения в виде Fe(OH)<sub>3</sub> всего железа, содержащегося в 100 мл 0,5 н раствора FeCl<sub>3</sub>? Какая масса Fe(OH)<sub>3</sub> выпадает в осадок?

Ответ: 0,25л; 1,78 г.

**10** Сколько граммов CaCO<sub>3</sub> выпадает в осадок, если к 400 мл 0,5 н раствора CaCl<sub>2</sub> прибавить избыток раствора соды?

Ответ: 10 г.

**11** Давление пара воды при 100 °С равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Вычислите давление пара над 4 %-ным раствором мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при этой температуре.

Ответ:  $1 \cdot 10^5$  Па.

**12–13** По данным, приведенным в таблице для разбавленных растворов неэлектролитов, вычислить указанные в ней искомые величины, обозначенные знаком «?».

№ задачи	$P^0_{\text{H}_2\text{O}}$ , Па	$P_{\text{раствора}}$ , Па	Масса неэлектролита, г	Масса воды, г	Молярная масса неэлектролита, г/моль	Ответ
12	$3,168 \cdot 10^2$	$3,121 \cdot 10^3$	18	360	?	60 г/моль
13	$25 \cdot 10^3$	?	13,7 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )	90	–	$23 \cdot 10^3$ Па

**14** Что такое эбуллиоскопическая и криоскопическая константы растворителя? Вычислите криоскопическую константу бензола, если при растворении 0,0125 вещества в 125 г бензола температура кристаллизации понижается на 0,512 °С.

Ответ: 5,12 °С.

**15–16** Вычислить молярную массу неэлектролита (г/моль), используя данные таблицы:

№ задачи	Масса неэлектролита, г	Масса растворителя, г	Для раствора		Для растворителя			Ответ
			$t_{\text{зам}}$ , °С	$t_{\text{кип}}$ , °С	$t_{\text{кип}}$ , °С	$K$	$E$	
15	0,512	10	–	46,67	46,2	–	2,36	256
16	5,18	150	–1,39	–	–	1,86	–	46

**17** Вычислить давление пара 10 %-го раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при 28 °С. Давление пара воды при той же температуре составляет  $37,8 \cdot 10^2$  Па. Кажущая степень диссоциации соли 0,2.

Ответ:  $37,18 \cdot 10^2$  Па.

**18** Вычислить рН и рОН 0,01 н раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которой в этом растворе равна 4,2 %.

Ответ: 3,38; 10,62.

**19** Могут ли рН и рОН быть равными нулю? Меньше нуля? Чему равны рН и рОН раствора, концентрация ионов водорода в котором равна  $10^{-4}$  моль/л?

Ответ: 4; 10.

**20–22** По данным, приведенным в таблице для разбавленных водных растворов электролитов, вычислите там же искомые величины, обозначенные знаком «?».

№ задачи	Электролит	Масса электролита, г	Объем воды, мл	Концентрация, %	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha$	$i$	$K$	$E$	Ответ
20	KNO <sub>3</sub>	9,09	100	—	—	100,8	0,71	?	—	0,52	1,7;
21	KCl	—	—	3,2	0,13	?	0,68	—	—	0,52	100,4
22	BaCl <sub>2</sub>	—	—	3,0	—	100,28	0,77	?	—	0,52	2,54;

**23** Константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна  $3,0 \cdot 10^{-8}$  при 25 °С. Чему равна степень диссоциации HClO в 0,1 н растворе?

Ответ:  $5,5 \cdot 10^{-4}$ .

**24–25** Вычислить рН раствора кислоты при  $\alpha = 1$ , если для обозначенного известны из таблицы следующие данные:

№ задачи	Кислота	Объем кислоты, мл	Плотность, г/мл	Концентрация, %	Объем раствора, л	Ответ
24	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1,84	96	3	1,62
25	HNO <sub>3</sub>	2	1,43	72	2	1,79

## 5.5 Дисперсные системы

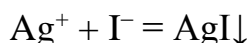
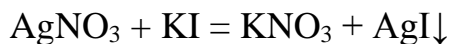
**Дисперсные системы** состоят из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз – дисперсная фаза – распределена в виде мелких частиц (кристалликов, нитей, плёнок или пластинок, капель, пузырьков) в другой, сплошной, фазе – дисперсионной среде. Например, туман представляет собой дисперсную систему с газовой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой; напротив, мыльная пена – дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и газообразной дисперсной фазой.

По размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют на грубодисперсные с размером частиц более 1000 нм, системы промежуточной размерности (100–1000 нм) и коллоидные системы (1–100 нм). Дисперсные системы не являются истинными растворами, у которых молекулы или ионы одних веществ равномерно распределены в промежутках между молекулами или ионами других. По агрегатному состоянию дисперсионной среды дисперсные системы подразделяют на газообразные (туманы – жидкое в газе Ж/Г, и дымы – твердое в газе Т/Г), жидкие (суспензии Т/Ж, эмульсии Ж/Ж, пены Г/Ж) и твердые (пеноматериалы Г/Т, стекла и сплавы Т/Т).

Дисперсные системы могут образовываться двумя способами:

1) измельчение (диспергирование) дисперсной фазы в дисперсионной среде, например, размешивание глины в воде, образование пены при пропускании воздуха через жидкость и т. п.;

2) укрупнение (конденсация) более мелких частиц в коллоидные частицы, например, образование тумана из паров воды в атмосфере или образование осадков при протекании химических реакций:



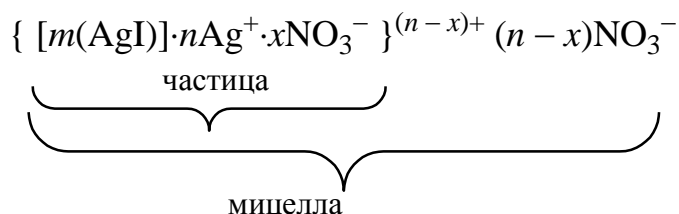
Пусть к избытку раствора нитрата серебра добавляют раствор йодида калия (находящийся в недостатке). Очевидно, что образование осадка будет проходить через несколько стадий.

1) Несколько «молекул» AgI образуют твердое ядро (зародыш) будущей коллоидной частицы  $[m(\text{AgI})]$ , где  $m$  – число «молекул».

2) Поверхность будут достраивать одноименные ионы, находящиеся в избытке, то есть  $\text{Ag}^+$ :  $[m(\text{AgI})] \cdot n\text{Ag}^+$  ( $n$  – число ионов).

Ионы  $\text{Ag}^+$  адсорбируются на поверхности и придают ей заряд, поэтому их называют зарядопределяющими, или потенциалопределяющими, ионами.

3) К заряженной поверхности притягиваются находящиеся в избытке ионы противоположного заряда (противоионы)  $\text{NO}_3^-$ , нейтрализующие её заряд. Часть противоионов окажется на поверхности и будет связана с ней (связанные противоионы), остальные ионы  $\text{NO}_3^-$  окажутся в ближнем слое раствора (свободные противоионы). В результате образуются нейтральные мицеллы, состоящие из коллоидных частиц и противоионов, имеющих заряды разных знаков.



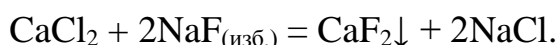
Коагуляцией называется процесс укрупнения коллоидных частиц в результате потери их агрегативной устойчивости. Под агрегативной устойчивостью коллоидной системы понимают неизменность во времени размеров её коллоидных частиц. В результате коагуляции может происходить седиментация, то есть образование осадка укрупненных коллоидных частиц, или флокуляция (образование всплывающих образований). Основные факторы, влияющие на устойчивость коллоидных систем, – наличие заряда на коллоидных частицах и существование адсорбционных, например гидратного (сольватного), слоев на поверхности частицы, создающих потенциальный барьер при их взаимодействии. Устранение заряда может вызывать коагуляцию коллоидной системы. При добавлении электролита коагулирующим действием обладает тот ион, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы, причем коагулирующее действие тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона.

### Пример 8.

Составьте молекулярное и ионное уравнения реакций и формулу мицеллы золя, образующегося при взаимодействии раствора хлорида кальция и избытка фторида натрия. Укажите, к какому из электродов (катоде или аноде) будет перемещаться коллоидная частица при электрофорезе. Какое из веществ ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) будет обладать наибольшим коагулирующим действием?

#### Решение

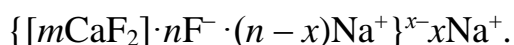
Молекулярное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:



Формула мицеллы золя:



Коагулирующим действием обладают ионы, противоположные по знаку заряда коллоидной частице, то есть катионы. Среди предложенных веществ  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  наибольший заряд у катиона  $\text{Fe}^{3+}$  в хлориде железа (III), который и будет обладать наибольшим коагулирующим действием.

### Задачи

**26–30** Составьте молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия вещества 1 и вещества 2 и формулу образующейся мицеллы золя. Укажите, к какому из электродов (катоде или аноде) будет перемещаться коллоидная частица при электрофорезе. Какой из коагулянтов, перечисленных в таблице, будет обладать наибольшим коагулирующим действием?

№	Вещество 1	Вещество 2	Коагулянты
26	$\text{AgNO}_3$ (избыток)	KI	$\text{FeCl}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4$
27	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	NaI (избыток)	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{AlCl}_3$
28	$\text{BaCl}_2$ (избыток)	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{AlCl}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_3\text{PO}_4$
29	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (недостаток)	NaCl, $\text{FeCl}_2$ , $\text{K}_3\text{PO}_4$
30	$\text{AgNO}_3$ (избыток)	NaCl	$\text{FeBr}_3$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_3\text{PO}_4$

## 6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

### 6.1 Гальванический элемент

*Гальванический элемент* – это химический источник тока, в котором энергия, выделяющаяся при протекании на электродах окислительно-восстановительной реакции, непосредственно преобразуется в электрическую энергию.

При этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены, а перенос электронов осуществляется через внешнюю цепь.

Окислительно-восстановительные реакции протекают на электродах - системах, состоящих из металлов, погруженных в раствор или расплав электролита. Между металлической фазой электрода и раствором в приэлектродном пространстве происходит непрерывный обмен ионами, молекулами и электронами. В результате перераспределения зарядов на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой и возникает определенное значение потенциала, называемого *электродным потенциалом*. Его значения зависят от многих факторов: материала электрода, состава электролита, температуры, давления и т. д. Абсолютную величину электродного потенциала измерить нельзя, поэтому потенциалы измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за нуль. **Стандартным электродным потенциалом ( $\varphi^0$ )** называется потенциал металла, погруженного в раствор собственной соли и измеренный относительно водородного электрода в стандартных условиях. Стандартные условия: концентрация ионов в растворе 1 моль/л, температура  $T = 298$  К, давление  $P = 1,01325 \cdot 10^5$  Па.

По результатам измерений получен ряд стандартных электродных потенциалов (табл. 6.1), который позволяет дать количественную характеристику электрохимической активности металлов. **Чем меньше значение  $\varphi^0$ , тем сильнее выражены восстановительные свойства металла, т. е. он легче отдает электроны, легче окисляется. Чем больше значение  $\varphi^0$ , тем сильнее окислительные свойства катиона металла, находящегося в растворе.**

Таблица 6.1

Стандартные электродные потенциалы  $\varphi^0$  некоторых металлов

Электрод	Электродный потенциал, В	Электрод	Электродный потенциал, В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,05	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,40
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,93	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,28
K <sup>+</sup> /K	-2,92	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25

Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,90	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,127
Na <sup>+</sup> /Na	-2,71	2H <sup>+</sup> /H	0,00
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,37	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+0,20
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,70	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,22
Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,60	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
V <sup>2+</sup> /V	-1,18	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,85
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,18	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,85
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,19
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Au <sup>3+</sup> /Au	+1,5
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44		

Для вычисления электродных потенциалов в условиях, отличных от стандартных, используют уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (6.1)$$

где  $T$  – температура, К;

$F$  – число Фарадея, равное 96 500 Кл/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К);

$n$  – число электронов, принимающих участие в элементарном акте окислительно-восстановительного процесса;

$C_{\text{Me}^{n+}}$  – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

При  $T = 298$  К формула Нернста приобретает вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (6.2)$$

Различная электрохимическая активность металлов лежит в основе работы гальванического элемента, который называется *элементом Даниэля – Якоби*.

Принцип работы любого гальванического элемента можно рассмотреть на примере этого устройства (рис 6.2).

Стандартный электродный потенциал цинкового электрода  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$ В. Стандартный электродный потенциал медного



электрода  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В}$ . Так как  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ , то атомы цинка будут окисляться:

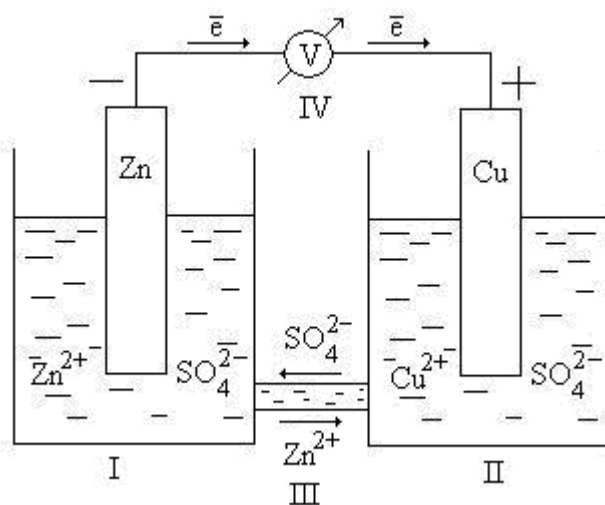
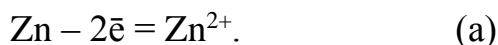


Рис. 6.2. Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби

Здесь: I – стакан, содержащий раствор ZnSO<sub>4</sub> в воде с погруженной в него цинковой пластинкой; II – стакан, содержащий раствор CuSO<sub>4</sub> в воде с погруженной в него медной пластинкой; III – солевой мостик (электролитический ключ), который обеспечивает перемещение катионов и анионов между растворами; IV – вольтметр (нужен для измерения ЭДС, но в состав гальванического элемента не входит).

Электрод, на котором идет реакция окисления или который посылает катионы в электролит, называется **анодом**. У рассматриваемого гальванического элемента в роли анода выступает **цинковый** электрод. Так как стандартный электродный потенциал цинка ниже, чем у меди, цинковому электроду приписывается условный заряд «-», а медному – «+».

Электроны, освободившиеся в результате окисления, по внешней цепи переходят на медь (возникает электрический ток).

На **медном** электроде происходит процесс восстановления катионов электролита Cu<sup>2+</sup>:



Электрод, на котором идет реакция восстановления или который принимает катионы из электролита, называется **катодом**.

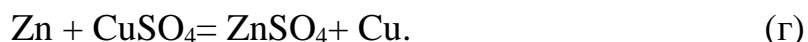
Через электролитический ключ происходит движение ионов в растворе: анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> к аноду, катионов Zn<sup>2+</sup> к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

Реакции (а) и (б) называются электродными реакциями.

Складывая уравнения процессов, протекающих на электродах, получаем суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе:



или, с учетом анионов раствора:



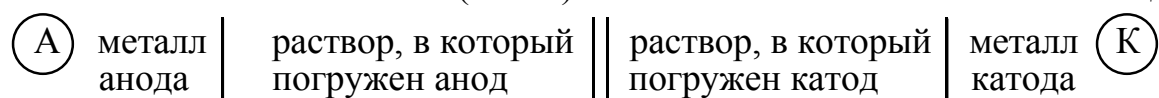
В общем случае, суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в произвольном гальваническом элементе, можно представить в виде:



где индексы А и К относятся к металлам анода и катода соответственно.

Реакции (в) – (д) называются **токообразующими** реакциями.

Символическая запись (схема) гальванического элемента имеет вид:



Часто вместо растворов обозначают только катионы, содержащиеся в растворе:

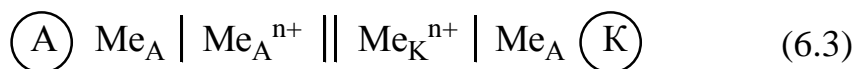


Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби имеет вид:



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой (ЭДС)** элемента  $E$ . Она вычисляется по формуле;

$$E = \varphi_K - \varphi_A, \quad (6.4)$$

где  $\varphi_K$  и  $\varphi_A$  – электродные потенциалы катода и анода соответственно.

Величина ЭДС элемента Даниэля – Якоби при стандартных условиях равна:

$$E = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Электродвижущая сила  $E$  характеризует способность гальванического элемента совершать электрическую работу во внешней цепи.

Электрическая работа определяется максимальной полезной работой, совершаемой химической реакцией, которая равна изменению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  процесса. Связь между величиной  $\Delta G$  и ЭДС описывается уравнением:

$$\Delta G = -nFE, \quad (6.5)$$

где  $n$  – число электронов в элементарном окислительно-восстановительном акте,  $F$  – число Фарадея.

Величина изменения изобарно-изотермического потенциала токообразующей реакции при стандартных условиях  $\Delta G^0$  связана с константой равновесия этой реакции  $K_{\text{равн}}$  соотношением

$$\Delta G^0 = -2,3R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн}}. \quad (6.6)$$

Гальванические элементы являются первичными (однократно используемыми) химическими источниками тока (ХИТ). Вторичными (многократно используемыми) ХИТ являются аккумуляторы. Процессы, протекающие при разряде и заряде аккумуляторов, взаимнообратны.

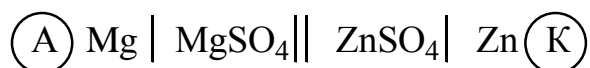
**Пример.** Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция:  $\text{Mg} + \text{ZnSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Zn}$ . Что является катодом и анодом в этом элементе? Напишите уравнения процессов, протекающих на этих электродах. Рассчитайте ЭДС элемента при стандартных условиях. Вычислите константу равновесия для токообразующей реакции.

### Решение

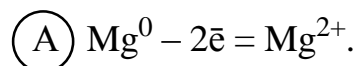
В таблице находим значения стандартных электродных потенциалов систем  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$ :

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 = -2,37 \text{ В}.$$

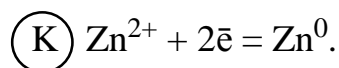
Поскольку  $\varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 < \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$ , то магниевый электрод выполняет функцию анода, а цинковый – катода. Схема гальванического элемента имеет вид:



На аноде идет процесс окисления:



На катоде – восстановление катионов среды:



Стандартная ЭДС гальванического элемента

$$E = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

По уравнениям (6.5) и (6.6) вычислим константу равновесия токообразующей реакции:

$$\lg K_{\text{равн.}} = \frac{n \cdot F \cdot E}{2,3 \cdot R \cdot T} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,607}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 54,47.$$

Потенцируя, находим  $K_{\text{равн.}} = 3,5 \cdot 10^{54}$ .

Поскольку  $K \gg 1$ , то токообразующая реакция практически необратима.

**Пример.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей. Концентрации ионов в растворах:  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$  моль/л,  $C_{\text{Ag}^+} = 0,01$  моль/л. Укажите, какой электрод является катодом, а какой – анодом. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, а также суммарное уравнение токообразующей реакции в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

### Решение

Так как концентрации ионов не равны единице, то вначале рассчитаем потенциалы электродов, используя формулу Нернста. Если в условии задачи отсутствует значение температуры, то ее принимают равной стандартной температуре  $T = 298 \text{ К}$ . Поэтому будем использовать уравнение (6.2):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

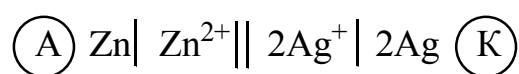
Подставим числовое значение концентрации в формулу Нернста, используя данные таблицы 6.1:

$$\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,789 \text{ В,}$$

$$\varphi_{\text{Ag/Ag}^+} = 0,8 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 0,01 = 0,682 \text{ В.}$$

Из расчета видно, что  $\varphi_{\text{Ag/Ag}^+} > \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$ . Поэтому цинковый электрод выполняет функцию анода, а серебряный – катода.

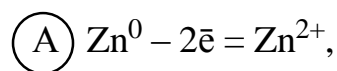
Схема гальванического элемента:



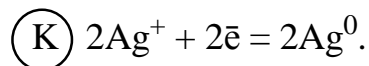
Вычислим ЭДС элемента по формуле (6.4):

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,741 - (-0,789) = 1,530 \text{ В.}$$

Теперь запишем электродные реакции. На аноде происходит процесс окисления:



а на катоде – процесс восстановления:



Складывая уравнения электродных процессов (с учетом равенства числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение токообразующей реакции:  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ .

### Задачи

**1–4** Напишите уравнения катодного и анодного процессов и составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает следующая реакция (см. таблицу). На основании значений стандартных электродных потенциалов рассчитайте константу равновесия данной реакции и ЭДС элемента.

№ задачи	Реакция	Ответ
1	$\text{Sn} + \text{PbCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{Pb}$	$K_p = 2,0; E = 9 \cdot 10^{-3} \text{ В}$
2	$\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$	$K_p = 3,5 \cdot 10^{21}; E = 0,633 \text{ В}$
3	$\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$	$K_p = 8,7 \cdot 10^{52}; E = 1,56 \text{ В}$
4	$\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$	$K_p = 3,8 \cdot 10^{35}; E = 1,05 \text{ В}$

**5–7** Рассчитайте значения электродных потенциалов металла, являющегося анодом, при различных концентрациях раствора: 10; 0,1; 0,01; 0,001 моль/л. Концентрация раствора, в который погружен катод, постоянна и равна 1 моль/л. Определите ЭДС.

Постройте график зависимости ЭДС гальванического элемента от логарифма концентрации раствора, в который погружен анод. Напишите уравнение токообразующей реакции, протекающей в гальваническом элементе.

№ задачи	Гальванический элемент
5	$\text{Zn}   \text{Zn}^{2+}    \text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$
6	$\text{Al}   \text{Al}^{3+}    \text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$
7	$\text{Zn}   \text{Zn}^{2+}    \text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$

**8–10** Запишите уравнения электродных реакций и составьте схему гальванического элемента, работа которого выражается уравнением, представленным в таблице. Укажите, какой электрод является катодом и анодом. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях растворов анода  $C_1$  и катода  $C_2$  (см. таблицу). Определите ЭДС этого элемента.

№ задачи	Реакция	$C_1$ , моль/л	$C_2$ , моль/л	Ответы
8	$\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$	0,1	0,1	0,59
9	$\text{Mg} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{Pb}$	1	0,01	2,184
10	$\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Zn}^{2+}$	0,01	0,01	0,513

**11–15** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух металлов  $\text{Me}_1$  и  $\text{Me}_2$ , погруженных в раствор собственных солей с концентрацией ионов  $C_1$  и  $C_2$  (см. таблицу). Укажите, какой электрод является катодом и анодом. Напишите уравнения реакций, протекающих на данных электродах, а также суммарное уравнение токообразующей реакции в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

№ задачи	$\text{Me}_1$	$\text{Me}_2$	$C_1$ , моль/л	$C_2$ , моль/л	Ответы
11	Zn	Ni	0,01	0,01	0,51 В
12	Fe	Cu	0,1	0,01	0,75 В
13	Mg	Fe	0,01	1	1,99 В
14	Mg	Ni	0,01	0,1	2,15 В
15	Zn	Cu	0, 1	0, 1	1,10 В

**16** Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых никель был бы анодом, в другом – катодом. Напишите для каждого из них уравнения реакций, протекающих на аноде и на катоде, и рассчитайте ЭДС гальванических элементов при стандартных условиях. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов уменьшить в 10 раз?

## 6.2 Коррозия металлов

*Коррозия* – самопроизвольное разрушение металлов в результате взаимодействия с окислителями окружающей среды.

Это окислительно-восстановительный процесс, в котором металл выступает в качестве восстановителя. Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в окружающей среде и возможность его перехода в более устойчивое (окисленное) состояние.

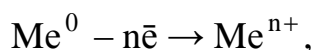
Чаще всего коррозия протекает по электрохимическому механизму.

*Электрохимическая коррозия* – самопроизвольное разрушение металлов в присутствии электролита в результате образования гальванических пар при контакте разнородных металлов, например запорной арматуры и трубопровода, или множества микрогальванических элементов на поверхности металлического сплава. К числу важнейших типов электрохимической коррозии относится коррозия атмосферная, подземная, в морской и пресной воде, сероводородная, кислотная, щелочная, в расплавленных солях, в водно-органических и органических средах.

При электрохимической коррозии процессы окисления и восстановления протекают на участках, имеющих различное химическое строение или физическое состояние поверхности, то есть химическую и энергетическую неоднородность. Эта неоднородность может возникать при неодинаковом фазовом и химическом составе металла и сплава, при наличии примесей в металле, при неодинаковой химической обработке, при неодинаковой концентрации окружающего электролита, при неоднородности и разной толщине пленок продуктов коррозии и т. д.

Количественно различную активность поверхностных участков можно охарактеризовать величиной электродного потенциала  $\phi$ , который возникает на границе «металл – раствор» (табл. 6.1). Более активные участки поверхности имеют меньшее значение электродного потенциала (более отрицательное) и называются *анодными участками*. Участки с меньшей активностью называются *катодными*.

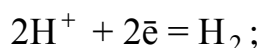
На анодных участках происходит окисление металла, то есть его разрушение:



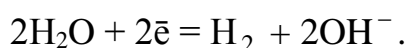
где  $\text{Me}^{n+}$  – ионы металла, переходящие в раствор,  $\text{Me}^0$  – металл.

Электроны остаются внутри металла и перемещаются от анодных участков к катодным участкам, с которыми они непосредственно контактируют и на которых происходит восстановление **ионов и молекул окислителя, находящихся в коррозионной среде**. В зависимости от состава среды протекают следующие процессы:

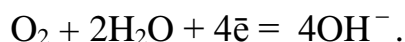
– в кислой среде:



– в нейтральной или слабощелочной среде:



Наиболее вероятным катодным процессом в нейтральной среде при наличии растворенного в воде воздуха (атмосферная, почвенная коррозия, влажный воздух) является следующий:

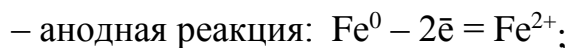


**Пример 2.** Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии железного сплава с никелем в соляной кислоте и во влажном воздухе. Каков состав продукта коррозии?

### Решение

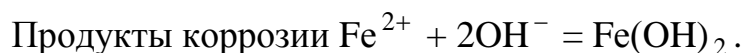
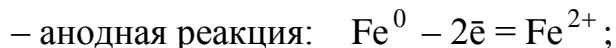
Выпишем из таблицы 6.1 значения стандартных электродных потенциалов металлов:  $\varphi^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В}$ ,  $\varphi^0_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,25 \text{ В}$ . Поскольку  $\varphi^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} < \varphi^0_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}$ , то железо будет выполнять функцию анода, а никель – катода.

**В кислой среде** электронные уравнения процессов имеют вид:

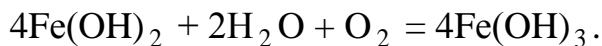


Продуктами коррозии являются хлорид железа  $\text{FeCl}_2$  и водород.

**Во влажном воздухе** на катодном и анодном участках происходят следующие реакции:



В присутствии влаги и кислорода происходит дальнейшее окисление железа до трехвалентного состояния:



Для количественной оценки коррозионной стойкости металлов используют массовый ( $j$ ) и глубинный ( $\Pi$ ) показатели.

Скорость химической реакции определяется из соотношения:

$$j = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч (или г/м}^2 \cdot \text{год)}, \quad (6.7)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца, г;

$\tau$  – время коррозии, час или год;

$S$  – площадь поверхности коррозии, м<sup>2</sup>.



Глубинный показатель коррозии  $\Pi$  равен:

$$\Pi = \frac{\Delta h}{\tau}, \text{ мм/год,} \quad (6.8)$$

где  $\Delta h$  – толщина металла, разрушенного в течение времени  $\tau$ .

Величины  $\Pi$  и  $j$  связаны соотношением:

$$\Pi = \frac{10^{-3} \cdot j}{\rho}, \text{ если } j \text{ измеряется в г/м}^2\text{-год,}$$

или

$$\Pi = 8,76 \cdot \frac{j}{\rho}, \text{ если } j \text{ измеряется в г/м}^2\text{-ч,}$$

где  $\rho$  – плотность металла, г /см<sup>3</sup>.

По вышеприведенным показателям оценивается, как правило, общая коррозия системы.

### 6.2.1 Защита от коррозии

Поскольку, как отмечалось выше, процесс электрохимической коррозии заключается в протекании взаимосвязанных катодной и анодной реакций, то замедление одной из них приводит к снижению скорости коррозионного процесса в целом.

Методы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- воздействие на металл (например, защитные покрытия, электрохимическая защита)
- воздействие на агрессивную среду (использование ингибиторов)
- комбинированные методы защиты.

*Защитные покрытия* можно подразделить на *органические* (битум, краски, эмали, лаки), *неорганические* (оксидные, фосфатные, нитридные и другие пленки) и *гальванические* (металлические, полученные путем электролиза).

*Неорганические* (химические) покрытия получают обработкой металла определенными химическими веществами. При взаимодействии этого вещества с поверхностью металла образуется пленка прочного неорганического соединения, которая предохраняет металл от разрушения.

*Гальванические* покрытия делятся на катодные и анодные в зависимости от соотношения стандартных электродных потенциалов защищаемого материала  $\varphi_1^0$  и покрытия  $\varphi_2^0$ . Если  $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$ , то при нарушении целостности защитного покрытия анодом будет металл покрытия (**анодное покрытие**), катодом – защищаемый металл.

Анодное покрытие очень эффективно, так как оно, разрушаясь, предохраняет защищаемый металл от разрушения. Примером анодного

покрытия по отношению к железу являются цинковые и магниевые покрытия сталей. Если  $\varphi_1^0 < \varphi_2^0$ , то при нарушении целостности покрытия защищаемый металл будет анодом, а металл покрытия – катодом (**катодное покрытие**). Катодные покрытия защищают металл до тех пор, пока эти покрытия будут сплошны

*Электрохимическая защита* подразделяется на катодную, протекторную и анодную. Первые два вида электрохимической защиты осуществляются с помощью создания гальванического элемента, в котором роль катода выполняет защищаемый металл. Это достигается с помощью контакта его с более активным металлом – **протектором** (имеющим меньшее значение стандартного электродного потенциала) или подключения изделия к отрицательному полюсу внешнего источника тока (катодная защита).

Анодная защита происходит при подключении металла к положительному полюсу источника тока и формированию на его поверхности прочного оксидного слоя за счёт анодного окисления под действием электролиза (и смещении его электродного потенциала в область пассивного состояния).

*Ингибиторами* называют добавляемые в небольших количествах в агрессивную среду вещества, которые накапливаются на границе «металл – электролит» и снижают скорость коррозии. Эффективность действия ингибиторов оценивается величинами коэффициента торможения  $K$  и степени защиты  $Z$ :

$$K = \frac{j_0}{j};$$

$$Z = \frac{j_0 - j}{j_0} \cdot 100 \%;$$

где  $j_0$  – скорость коррозии в растворе без ингибитора;

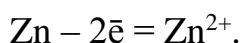
$j$  – скорость коррозии в растворе с ингибитором.

**Пример.** Можно ли использовать цинковое покрытие для защиты стального изделия от коррозии во влажном воздухе? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии, наблюдаемой при нарушении этого покрытия. Каков состав продуктов коррозии? Какой должна быть толщина покрытия, чтобы оно прослужило 5 лет, если величина его глубинного показателя  $\Pi$  равна 0,16 мм/год? Покрытие считается недействующим, если его остаточная толщина составляет 18 % от первоначального значения.

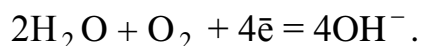
### Решение

Сопоставляя электродные потенциалы  $\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = -0,76$  В и  $\varphi_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^0 = -0,44$  В, видим, что  $\varphi_{\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}}^0$ . Следовательно, цинк по отношению к

железу является анодом. Цинковое покрытие – анодное покрытие. На аноде идет процесс окисления:



На катоде (Fe) – процесс восстановления частиц среды (во влажном воздухе это кислород и вода):



Продукты коррозии:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ .

При нарушении покрытия сталь не растворяется, следовательно, цинковое покрытие использовать можно.

Толщину покрытия  $\Delta h$  можно найти из уравнения:

$$\Pi = \frac{\Delta h}{\tau}, \text{ мм/год},$$

откуда  $\Delta h = \Pi \cdot \tau = 0,165 = 0,8$  мм.

Но коррозии подвержено 82 % первоначальной толщины. Тогда вся толщина покрытия должна быть равна 100 %:

$$\Delta h = \frac{0,8 \cdot 100 \%}{82 \%} = 0,97 \text{ мм}.$$

### Задачи

**17–20** Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии стального трубопровода (основной компонент стали – железо), содержащего примеси металла А, во влажной почве (присутствуют вода и кислород). Каков состав продуктов коррозии? Рассчитайте толщину стенок трубопровода (мм), который должен прослужить  $\tau$  лет, если скорость его коррозии равна  $j$ . Остаточная толщина стенок трубопровода должна быть не меньше 25 % от первоначального значения. Плотность железа  $\rho = 7,87$  г/см<sup>3</sup>.

№ задачи	Примесь А	$j$ , кг/м <sup>2</sup> ·год	$\tau$ , лет	Ответ, мм
17	Ni	3,305	15	8,4
18	Sn	6,558	6	6,67
19	Pb	4,984	6	5,07
20	Cu	1,695	13	3,73

**21–23** Можно ли использовать предлагаемый материал в качестве протектора для защиты стального изделия от коррозии в природной воде, насыщенной кислородом (основной компонент стали – железо)? Составьте

электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии. Каков состав продуктов коррозии? Определите возможный срок службы протектора сечением « $a \cdot b$ », если скорость его коррозии  $j$ , г/м<sup>2</sup>·год, а масса  $m$ , г.

№ задачи	Материал протектора	$a$ , см	$b$ , см	$j$ , г/м <sup>2</sup> ·год	$m$ , г	Ответ
21	Zn	200	50	5	20	4
22	Al	100	50	2,5	15	12
23	Mg	100	100	10	30	3

**24–26** Можно ли использовать предполагаемое покрытие для эффективной защиты стального изделия от коррозии во влажном воздухе? (Основной компонент стали – железо.)

Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии, возникающей при нарушении целостности покрытия. Каков состав продуктов коррозии? Какой должна быть толщина покрытия, чтобы оно прослужило  $\tau$  лет, если величина его глубинного показателя  $\Pi$ , мм/год? Покрытие считается действующим до тех пор, пока его остаточная толщина не составит 15 % от первоначального значения.

№ задачи	Материал покрытия	$\Pi$ , мм/год	$\tau$ , лет	Ответ, мм
24	Mg	4	0,7	3,3
25	Zn	5	0,3	1,76
26	Al	5	0,6	3,53

**27–30** Металлическое изделие, содержащее примесные включения А (см. таблицу), сильно корродирует в растворе HCl. Для замедления процесса в растворах кислот используют ингибиторы. Определите коэффициент торможения коррозии  $K$  и степень защиты  $Z$ , которые обеспечивает ингибитор, если за  $\tau$  часов потери массы изделия площадью  $S$  составляют  $m_0$  граммов в отсутствие ингибитора и  $m$  граммов при его наличии. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии изделия в кислоте. Каков состав продуктов коррозии?

№ задачи	Металл изделия	Примесь	$\tau$ (час)	$S$ (м <sup>2</sup> )	$m^0$ (г)	$m$ (г)
27	Fe	Cd	24	100	3360	960
28	Fe	Ni	80	120	5665	70,8
29	Zn	Bi	25	85	1085	339
30	Cr	Sn	168	105	950	95

Ответ: 27) 3,5; 71,2 %; 28) 8,0; 87,6 %; 29) 8,0; 87,6 %; 30) 2,6; 61,6 %.

### 6.3 Электролиз

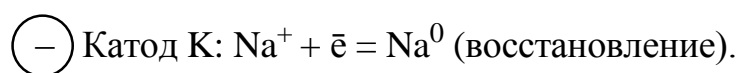
*Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.*

Анод (А) – это электрод, на котором происходит процесс окисления. Катод (К) – электрод, на котором происходит процесс восстановления. При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника тока, а анод – к положительному.

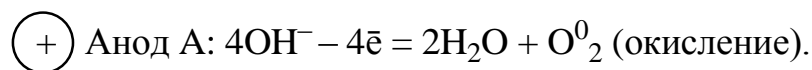
Рассмотрим сущность процесса на примере электролиза **расплава** NaOH с угольными электродами. В расплавах, как и в растворах, молекулы электролитов диссоциируют на ионы:



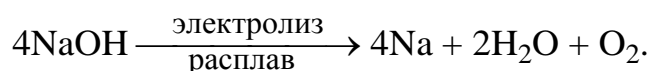
Прохождение электрического тока вызывает направленное перемещение ионов. Катионы натрия  $\text{Na}^+$  движутся к катоду и принимают от него электроны:



Анионы  $\text{OH}^-$  подходят к аноду и отдают электроны:



Суммарная реакция электролиза расплава вещества NaOH представлена суммой двух электродных процессов и выражается уравнением:



Электролиз расплавов солей или оксидов используют в технике для получения активных металлов (Li, Na, K, Ca, Al).

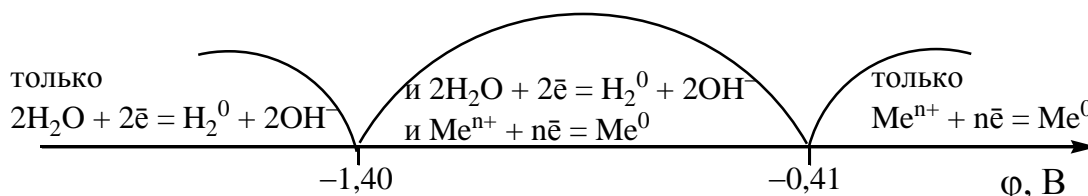
В **водных растворах**, кроме ионов самого электролита, находятся молекулы воды, которые также могут участвовать в процессах окисления и восстановления на электродах.

Для определения результатов электролиза **растворов** можно пользоваться следующими правилами.

#### Катодные процессы

На катоде легче восстанавливаются катионы с бóльшим стандартным электродным потенциалом  $\varphi^0$ .

Так, если стандартный электродный потенциал металла больше величины  $-0,41$  В, то на катоде обычно восстанавливаются ионы этого металла. Если потенциал металла находится в интервале  $-1,4 \text{ В} < \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < -0,41 \text{ В}$ , то на катоде одновременно восстанавливаются и ионы металла, и вода. Если потенциал металла меньше величины  $-1,4$  В, то на катоде восстанавливается только вода. Отмеченное выше можно представить в виде следующей схемы:

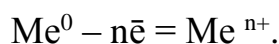


### Анодные процессы

Аноды, используемые при электролизе, подразделяются на **инертные** (графит, уголь, платина, золото, иридий) и **активные** (остальные металлы).

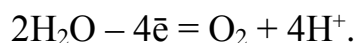
На аноде в первую очередь окисляется система с меньшим окислительно-восстановительным потенциалом. Но в ряде случаев из-за сложности разряда кислородосодержащих ионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и т. д.) это правило не выполняется. Вид анодной реакции в общем случае определяется природой разряжающей частицы.

В случае использования *активного (растворимого)* анода окисляется металл анода:

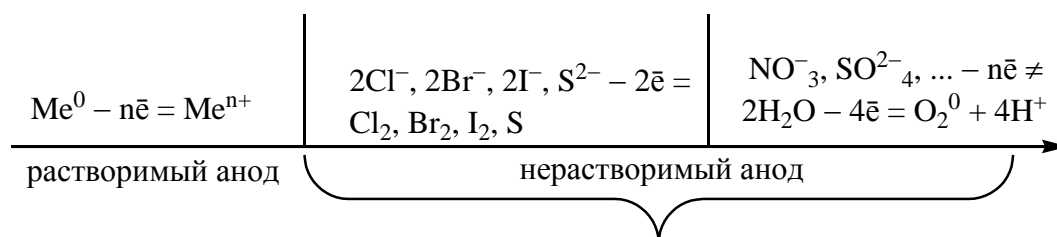


При электролизе с *инертным* анодом легко окисляются простые анионы бескислородных кислот, присутствующие в растворе ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

Сложные ионы кислородсодержащих кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.) в водных растворах, как правило, не окисляются – вместо них окисляется вода:



Последовательность процессов окисления на аноде можно представить следующей схемой:



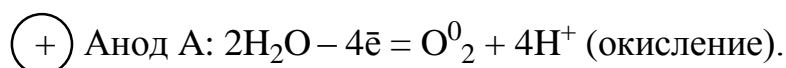
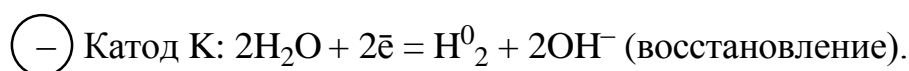
**Пример.** Составить уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водного раствора  $K_2SO_4$  на угольных электродах.

### Решение

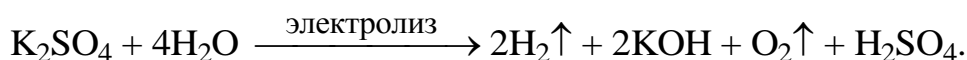
В водном растворе соль  $K_2SO_4$  диссоциирует:  $K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$ .

К катоду подходят катионы  $K^+$  и молекулы  $H_2O$ , к аноду – ионы  $SO_4^{2-}$  и молекулы  $H_2O$ . Поскольку потенциал системы  $\varphi_{K/K^+}^0 = -2,924$  В (см. табл. 6.1) меньше, чем  $-1,4$  В, на катоде будут восстанавливаться молекулы воды (см. вышеприведенную схему).

Анионы  $SO_4^{2-}$  – это сложные ионы, в водных растворах они не окисляются. Поэтому на аноде окисляются молекулы воды.



Раствор у катода подщелачивается (появляются ионы  $OH^-$ ), у анода становится более кислым (появляются ионы  $H^+$ ). Суммарное молекулярное уравнение реакции электролиза:



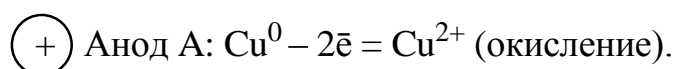
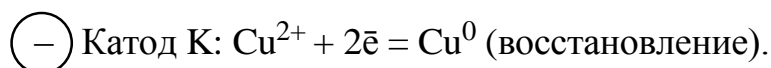
$KOH$  и  $H_2SO_4$  образуются из  $K^+$  и  $OH^-$ ,  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$ , находящихся в растворе.

**Пример.** Составить уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе раствора  $CuCl_2$  с медным анодом.

### Решение

В водном растворе соль  $CuCl_2$  диссоциирует:  $CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$ .

К катоду подходят катионы  $Cu^{2+}$  и  $H_2O$ ; к аноду – ионы  $Cl^-$  и  $H_2O$ . Медный анод – растворимый, он принимает участие в электродной реакции. Потенциал  $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34$  В, и на катоде, в соответствии с вышеприведенной схемой, будет восстанавливаться  $Cu^{2+}$ . В анодном процессе участвует металл анода (Cu-растворимый анод):



В результате электролиза медь переносится с анода на катод, а соль оказывается не затронутой этим процессом и обеспечивает лишь электропроводность.

Количественная характеристика процессов электролиза даётся **законами Фарадея**. Им можно дать следующую общую формулировку: *масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.*

Объединенный закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t,$$

где  $A$  – атомная масса вещества простого вещества, выделяющегося на электроде;

$n$  – заряд иона или число электронов, принимающих участие в процессе электролиза;

$I$  – сила тока в амперах, А;

$t$  – время пропускания тока в секундах, с;

$F$  – число Фарадея ( $F = 96\,500$  Кл/моль).

Эквивалентная масса вещества  $\mathcal{E} = \frac{A}{n}$ .

### Задачи

**31–34** Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе:

- 1) расплава вещества А с графитовыми электродами;
- 2) раствора вещества Б с графитовыми электродами;
- 3) раствора вещества В с растворимым (активным) анодом.

Вычислите время, необходимое для получения 100 г металла из раствора вещества Б при силе тока  $I$

№ задачи	Вещества			Растворимый анод	$I$ , А
	А	Б	В		
31	$\text{SnCl}_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NiSO}_4$	Ni	12
32	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pb	9,5
33	$\text{MgCl}_2$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{NiSO}_4$	Zn	6,4
34	$\text{ZnCl}_2$	$\text{AgNO}_3$	$\text{CuCl}_2$	Cu	14,8



**35–39** Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе:

- 1) расплава вещества А с графитовыми электродами;
- 2) раствора вещества Б с графитовыми электродами;
- 3) раствора вещества В с растворимым (активным) анодом.

Как изменится масса анода после пропускания тока силой  $I$  (А) в течение времени  $\tau$  (ч) через раствор В?

№ задачи	Вещества			Растворимый анод	$I$ , А	$\tau$ , час
	А	Б	В			
35	NaI	MgSO <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	Zn	8,5	2
36	CaCl <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	Fe	10	3
37	RbCl	AgNO <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Cu	7,5	2,5
38	KOH	ZnCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	Co	3,7	1
39	CuCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb	2,5	4

**40–44** Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе:

- 1) расплава вещества А с графитовыми электродами;
- 2) раствора вещества Б с графитовыми электродами;
- 3) раствора вещества В с растворимым (активным) анодом.

Постройте график зависимости изменения массы растворимого анода  $m$  от силы тока  $I$  при времени электролиза 0,5 ч. Сила тока  $I$  равна 0,5; 1; 2; 3 и 5 А.

№ задачи	Соединения			Растворимый анод
	А	Б	В	
40	KOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Ni
41	RbCl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb
42	NaCl	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	Ag
43	AlCl <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Cu
44	NaI	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	310

## 7 ПОЛИМЕРЫ

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат большое число повторяющихся структурных фрагментов, называемых *элементарными звеньями*. Молекулы низкомолекулярных соединений, из которых образуются молекулы полимера, называются *мономерами*. Мономер и элементарное звено полимера могут совпадать, а могут и отличаться по своему составу. Молекулярная масса полимеров составляет от нескольких тысяч до миллионов углеродных единиц. Полимеры могут быть органическими и неорганическими соединениями (схема 7.3). В основе структуры большинства органических полимеров лежат углеродные цепи (карбоцепные полимеры), однако в состав цепей могут входить и другие атомы (гетероцепные и элементоорганические полимеры).

Различают *линейные (цепные), разветвленные и пространственные полимеры*. Молекулы линейных полимеров представляют собой длинные гибкие цепочки, которые могут иметь лишь короткие по сравнению с длиной цепочки боковые ответвления. У молекул разветвленных полимеров к основной цепи присоединены более или менее значительные по своей длине боковые цепи. Молекулы пространственных, или сетчатых, полимеров представляют собой пространственные сетки, образовавшиеся за счёт «сшивки» линейных молекул поперечными звеньями (рис. 7.1).

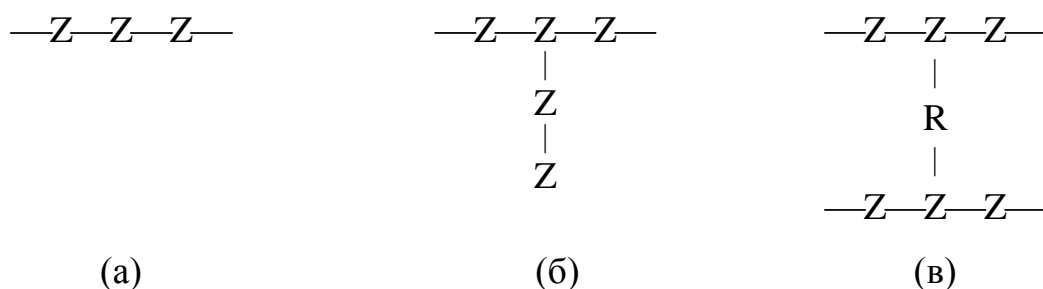


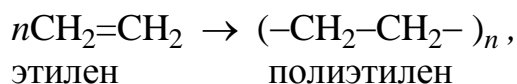
Рис. 7.1. Схемы строения молекул линейных (а), разветвленных (б) и пространственных (в) полимеров

Природные и синтетические высокомолекулярные соединения получают в результате двух основных химических реакций: *полимеризации и поликонденсации*.

### 7.1 Реакция полимеризации

Реакция полимеризации – это реакция, приводящая к образованию молекул полимера из низкомолекулярного вещества без выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов. Состав полимера, получаемого в результате такой реакции, равен составу низкомолекулярного исходного вещества (мономера). Если в образовании полимера участвует один мономер, то такой полимер называется гомополимером, если несколько – сополимером (реакция получения такого полимера называется *реакцией сополимеризации*).

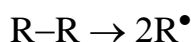
Сокращённо реакцию полимеризации записывают, как показано ниже, на примере полимеризации этилена:



где индекс «*n*» – степень полимеризации, которая может достигать нескольких тысяч.

Реакция полимеризации может протекать по различным механизмам, основным из которых является *цепной радикальный механизм*. Рассмотрим протекание этого процесса на примере полимеризации этилена. Реакция состоит из нескольких стадий.

1-я стадия – инициирование

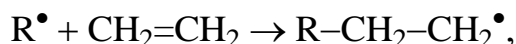


Здесь R-R – какое-нибудь соединение, распадающееся под действием температуры или излучения на свободные радикалы R<sup>•</sup>, то есть частицы, имеющие хотя бы один неспаренный электрон, поэтому свободные радикалы очень реакционноспособны.

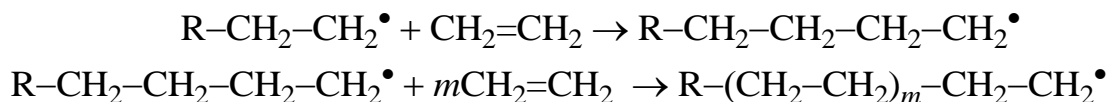
Вещества, вызывающие протекание реакции полимеризации по радикальному механизму, называют *инициаторами полимеризации*.

2-я стадия – рост цепи

Реакция начинается с присоединения радикальной частицы R<sup>•</sup> к молекуле мономера

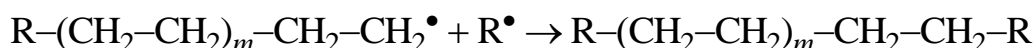


в результате чего образуется новая радикальная частица, к которой опять присоединяется молекула мономера, и процесс многократно повторяется:



3-я стадия – обрыв цепи

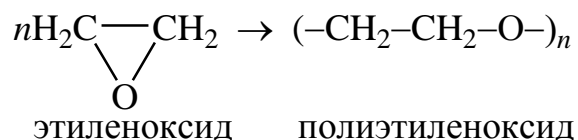
Процесс роста цепи может в любой момент оборваться в результате взаимодействия радикалов между собой:



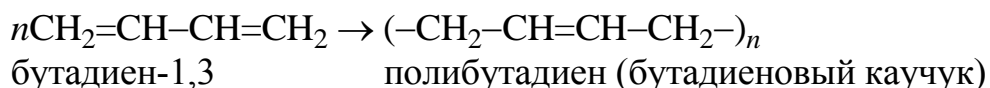
При нагревании полимеров не обнаруживается чётких температур плавления, как у низкомолекулярных веществ. Полимерное вещество при нагревании плавно проходит через последовательность определённых состояний, разделённых размытыми температурными промежутками:

стеклообразное → высокоэластичное → вязкотекучее.

Реакция полимеризации протекает в том случае, если молекулы мономера содержат кратные (двойные, тройные) связи, или циклы, которые раскрываются при реакции:

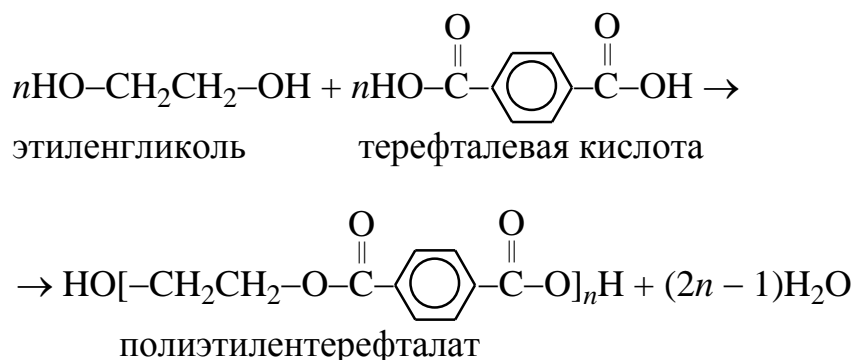


Полимеризация диеновых углеводородов с сопряженными связями протекает преимущественно по положениям 1,4 молекулы; в результате образуется полимер, содержащий двойную связь в элементарном звене:



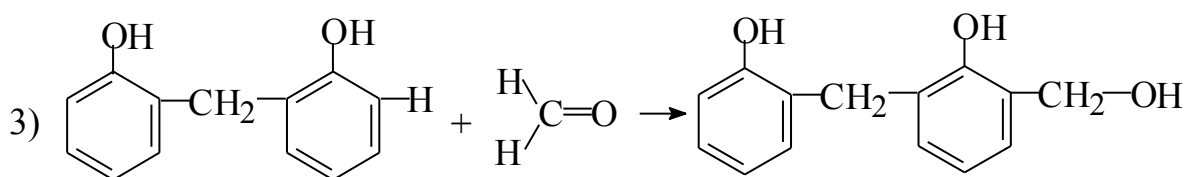
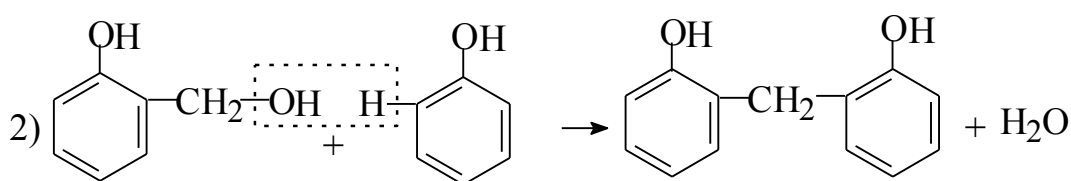
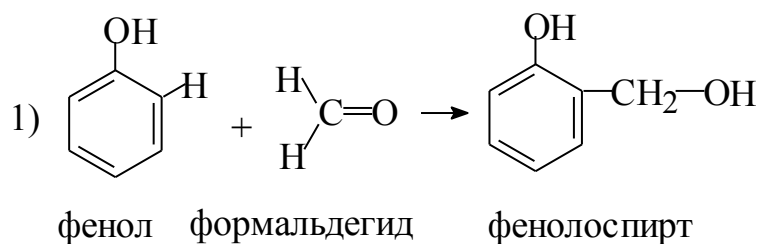
## 7.2 Реакция поликонденсации

Реакция поликонденсации – это процесс образования молекул полимера из би- или полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводородов и др.). Таким образом, состав полимера отличается от состава мономера. Типичным примером может служить образование сложного полиэфира из этиленгликоля и терефталевой кислоты:



Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму. Образование полимерной молекулы происходит шаг за шагом – ступенями, через стадии димера, тримера, тетрамера и так далее. Все промежуточные продукты стабильны и способны вступать в реакцию между собой, если системе сообщать энергию. Поликонденсация может быть прервана на любой стадии и затем снова возобновлена.

Всё сказанное можно проиллюстрировать на примере синтеза фенолоформальдегидной смолы, изделия из которой широко применяются в промышленности.



и так далее.

### 7.3 Полимерные материалы

*Пластмассы*, или *пластики*, – технологические материалы, основу которых составляют полимеры, находящиеся в период формирования изделий в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Пластмассы обычно состоят из нескольких компонентов. Помимо полимера, в их состав могут входить наполнители (сажа, тальк, древесная мука, волокна, ткань и др.), пластификаторы, стабилизаторы, красители и т. д. Наполнители придают механическую прочность, пластификаторы улучшают технологические свойства и придают эластичность, стабилизаторы повышают стойкость материала к температурным, радиационным, электрическим и химическим воздействиям, красители улучшают внешний товарный вид изделия. *Термопласты* – пластические материалы, при формировании изделий из которых не происходит необратимого отверждения полимера, и материал в изделии снова способен переходить в вязкотекучее состояние при нагревании. Последнее позволяет производить вторичную переработку пластмассовых изделий,

отслуживших свой срок, однако качество полимерного материала после неоднократных переработок неуклонно снижается.

*Реактопласты* – полимерные материалы, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования трёхмерной сетчатой молекулярной структуры полимера – отверждением. Пластик необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние.

Для создания трехмерной структуры высокомолекулярных соединений и придания пластмассам свойств твердого тела в некоторые из них вводят отвердители. Путем добавления специальных добавок можно влиять на свойства полимеров. Таким образом получают пластмассы, тормозящие горение и обеспечивающие самозатухание огня. Можно модифицировать пластмассы с целью предотвращения образования статического электричества, а также получать биостойкие и особо водостойкие пластмассы. На основе высокомолекулярных соединений любого класса можно получить вспененные пластмассы (пенопласты, поропласты), обладающие высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами.

Каучуки и резины – пластические материалы, отличающиеся высокой эластичностью в довольно широком интервале температур; каучуки являются продуктом полимеризации диеновых углеводородов. Для упрочнения структуры каучука проводят реакцию вулканизации полимеров (нагревание каучука с серой); в процессе вулканизации некоторая часть двойных связей в соседних полимерных молекулах взаимодействует с серой, и полимерные цепи «сшиваются» между собой.

Важная разновидность высокомолекулярных соединений – волокна. Это протяженные, гибкие и прочные тела с малыми поперечными размерами. Волокна делятся на природные (натуральные), химические и синтетические. К природным относятся, например, шерсть, хлопок, лен; химические волокна (вискозное и ацетатное волокна) получают путем химической обработки природных волокон. Синтетические волокна вырабатываются из продуктов нефтепереработки (полиэтилен, лавсан, капрон и др.).

Полимерные клеи и герметики изготавливаются на основе природных, синтетических и искусственных полимеров. Широко применяются нитроцеллюлозные, поливинилацетатные, поливинилхлоридные, фенолформальдегидные, каучуковые эпоксидные клеи.

Для склеивания пластмасс, кроме специальных клеев, можно пользоваться расплавом или раствором самой пластмассы в подходящем растворителе. Для полиэтилена растворителями могут служить ледяная уксусная кислота, трихлорэтан; для оргстекла (полиметилметакрилата) – дихлорэтан, концентрированная муравьиная кислота.

Характеристики полимеров и пластмасс на их основе изменяются с течением времени вследствие протекания необратимых структурных изменений – старения. Старение полимеров может быть следствием как физических процессов (самопроизвольная кристаллизация, «выпотевание» пластификатора), так и химических, из которых наибольшее значение имеет деструкция полимера. Деструкция может протекать в результате разрыва основной цепи или отщепления заместителей (боковых групп макромолекул).

### **Задачи**

При решении задач используйте табл. 7.1 и 7.2.

**1** В 1932 г. русским ученым С.В. Лебедевым был впервые в мире синтезирован каучук. Запишите уравнения реакции полимеризации 1,3-бутадиена. Чем отличается реакция полимеризации от реакции поликонденсации?

**2** Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (алкенов)? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Приведите примеры. Составьте схему полимеризации пропилена.

**3** Неизвестная пластмасса при нагревании размягчается и вытягивается в нити, не растворяется ни в одном органическом растворителе, горит синим пламенем, образуя капли. Какой полимер образует эту пластмассу? Какой метод синтеза для него характерен? Составьте схему синтеза вещества.

**4** Какие углеводороды называют диеновыми? Маслостойкие резинотехнические изделия изготавливают из нитрильного каучука – сополимера 1,3-бутадиена с акрилонитрилом (СКН). Составьте схему реакции сополимеризации этих веществ.

**5** При внесении пластмассы в пламя горелки она загорелась, распространяя неприятный запах фенола. При удалении образца из пламени пламя гаснет. Что это за пластмасса? Составьте схему ее получения. Как называется такой способ получения полимеров?

**6** Чем отличаются пластмассы от полимеров (ВМС)? Каковы основные компоненты пластмасс? Какие вещества чаще всего используются как отвердители?

**7** Какая реакция называется реакцией сополимеризации? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

**8** Какие реакции называются полимеризацией и поликонденсацией? Чем отличаются друг от друга эти реакции? Приведите схему полимеризации винилацетата и поликонденсации фенола с формалином.

**9** Приведите схему полимеризации винилацетата. Определите степень полимеризации, если молекулярная масса продукта 280 000.

**10** Составьте схему сополимеризации 1,3-бутадиена и акрилонитрила и приведите название образующегося вещества. Какой процесс называется вулканизацией? Приведите структурную формулу продукта вулканизации. Чем отличаются по свойствам каучук и резина?

**11** Сополимеры стирола и нитрила акриловой кислоты обладают большой прочностью, теплоемкостью и большой химической прочностью. Напишите схему сополимеризации стирола с акрилонитрилом.

**12** Как можно отличить поливинилхлорид от полиэтилена по характеру горения? Почему образуется белый осадок при пропускании продуктов разложения поливинилхлорида через раствор нитрата серебра?

**13** Напишите схемы реакций полимеризации пропилена и изобутилена. Вычислите степень полимеризации, если полипропилен имеет молекулярную массу 168 000, а полиизобутилен – 224 000. Запишите также схему реакции сополимеризации этих веществ.

**14** Какой растворитель используют для склеивания органического стекла? Какой мономер лежит в основе этого полимера, если известно, что органическое стекло горит желтым с синей каймой у краев пламенем? Приведите схему реакции получения органического стекла.

**15** В двух пакетах находится поливинилхлорид и полиметилметакрилат. Определите с помощью качественных реакций, какой полимер находится в каком пакете. Составьте схемы реакций получения этих полимеров.

**16** Какие полимеры называются термопластичными, какие – термореактивными? Приведите примеры. Напишите структурные формулы.

**17** Составьте схему полимеризации тетрафторэтилена. Какими свойствами обладает образующийся продукт? Где он применяется?

**18** Почему гранулы полистирола необходимо тщательно промывать от инициатора полимеризации перед затариванием мешков, перевозимых на железной дороге? Какие нежелательные явления возможны при перевозке неочищенного полистирола? Составьте схему полимеризации стирола.

**19** Составьте схему реакций получения и полимеризации метилметакрилата. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется? Определите степень полимеризации, если молекулярная масса полимера 180 000.

**20** Составьте уравнение образования хлоропренового каучука из 2-хлор-1,3-бутадиена. Какими свойствами обладает хлоропреновый каучук? Какой процесс называется вулканизацией?

**21.** Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования полистирола.



. **22.** Почему тление пластмассовых покрытий вагонов опасно для жизни пассажиров? При ответе на этот вопрос учтите, что в состав пластмассовых покрытий входят такие полимеры, как поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

**23** Приведите схему полимеризации 1,3 – бутадиена . Определите степень полимеризации, если молекулярная масса продукта 540 000.

**24.** В двух пакетах находится полиэтилен и поливинилхлорид . Определите с помощью качественных реакций, какой полимер находится в каком пакете. Составьте схемы реакций получения этих полимеров.

**25.** В двух пакетах находится полистирол и капрон. Определите с помощью качественных реакций, какой полимер находится в каком пакете. Составьте схемы реакций получения этих полимеров.

**26.** Составьте схему реакций получения и полимеризации полистирола. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется? Определите степень полимеризации, если молекулярная масса полимера 208 000.

**27.** Составьте уравнение образования изопренового каучука из 2-метил-1,3-бутадиена. Какими свойствами обладает изопреновый каучук? Какой процесс называется вулканизацией?


**28.** В двух пакетах находится капрон и полиметилметакрилат. Определите с помощью качественных реакций, какой полимер находится в каком пакете. Составьте схемы реакций получения этих полимеров.

**29.** В двух пакетах находится фенопласт и поливинилхлорид. Определите с помощью качественных реакций, какой полимер находится в каком пакете. Составьте схемы реакций получения этих полимеров.

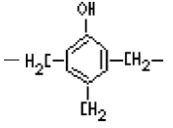
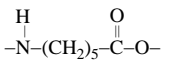
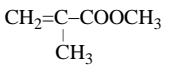
**30.** Составьте схему полимеризации полипропилена. Какими свойствами обладает образующийся продукт? Где он применяется?

Таблица 7.1

## Формулы мономеров, используемых в реакциях

Поли- мер	Мономер или элементар- ное звено	Способ синтеза полиме- ра	Отношение к нагреванию	Реакция на продукты разложения	Действие растворителя		
					ацетон	бензол	дихлорэтан
Поли- этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полиме- ризация	Размягчается, тянется в нити. Горит синим пламенем, при этом плавится каплями	Не обесцвечивают растворы $\text{Br}_2$ и $\text{KMnO}_4$	Не растворяется		
Поли- винил- хлорид	$\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{Cl}$	Полиме- ризация	Горит небольшим пламенем, образуя черный шарик. Вне пламени гаснет	Выделившийся $\text{HCl}$ окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, с раствором $\text{AgNO}_3$ образуется осадок белого цвета	Не растворяется		Набухает, становится рыхлым
Поли- стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$   	Полиме- ризация	Размягчается, легко вытягивается в нити	Обесцвечивают растворы $\text{KMnO}_4$ и $\text{Br}_2$	Набухает	Растворяется (растворяется также в кислотах)	

Окончание табл. 7.1

Поли- мер	Мономер или элемен- тарное звено	Способ синтеза полиме- ра	Отношение к нагреванию	Реакция на продукты разложения	Действие растворителя		
					ацетон	бензол	дихлорэтан
Фено- пласт		Поли- конден- сация	При сильном нагревании разлагается. Горит, распространя запах бензола. Вне пламени гаснет	—	Не растворяется		
Капрон		Поли- конден- сация	Плавится, при горении образует темный блестящий шарик темного цвета	Окрашивают красный лакмус в синий цвет	Не растворяется (растворяется в концентрированной HNO <sub>3</sub> , в расплавленном феноле)		
Поли- метил- метак- рилат		Поли- конден- сация	Размягчается, горит желтым с синей каймой у краев пламенем с характерным потрескиванием	Обесцвечивают растворы KMnO <sub>4</sub> и Br <sub>2</sub>	Набухает	Растворяется (растворяется также в CCl <sub>4</sub> )	

Формулы мономеров, используемых в реакциях  
полимеризации и поликонденсации

Название мономера	Мономер	Название полимера	Мономер
Полимеризация		Поликонденсация	
Этилен Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Аминопласты	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ мочевина $\text{CH}_2\text{O}$ формальдегид
Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{C}_6\text{H}_5$	Полиамиды (капрон, нейлон)	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ диамины $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ дикарбоновые кислоты
Винилацетат	$\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{OCONH}_2$	Полиуретаны	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ гликоли $\text{OC}=\text{N}-\text{R}-\text{NC}=\text{O}$ изоцианаты
Метилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}$   $\text{CH}_3$   $\text{COOCH}_3$	Эпоксидные смолы	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ двухатомные фенолы $\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$   $\text{O}$ эпихлоргидрин
Акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{CN}$	Полиэферы	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ гликоли $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ дикарбоновые кислоты
Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$		
Тetraфторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		
Изопрен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$		
Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		
Хлоропрен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $\text{Cl}$		

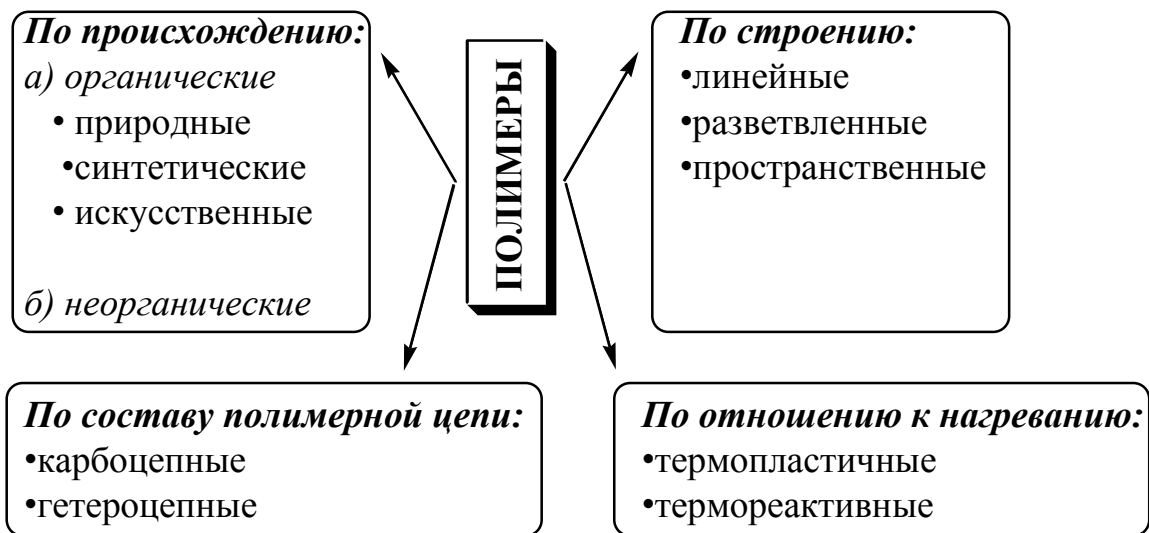


Рис. 7.2. Схема классификации полимеров

## 8 ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

**Химический анализ** – это совокупность методов, с помощью которых определяют химический состав веществ. Химический анализ разделяют на качественный и количественный.

Задача качественного анализа – идентификация веществ, т. е. обнаружение наличия химических элементов в соединениях или химических соединений в смесях. Задача количественного анализа – определение количеств элементов или их соединений в исследуемом веществе.

Химический анализ – сложный многостадийный процесс, состоящий из нескольких этапов: отбор пробы, выбор метода анализа, подготовка пробы к анализу, проведение измерений, обработка результатов измерений.

Одно из ключевых понятий химического анализа – *аналитический сигнал*, который представляет собой экспериментальную информацию о качественном и количественном составе исследуемого вещества.

Методы идентификации веществ основаны на получении аналитического сигнала в результате проведения химической реакции. Определяемый ион или элемент переводят в другое химическое соединение, обладающее характерными свойствами (выпадение осадка, выделение газа, изменение окраски и т. д.). Данные изменения указывают на присутствие того или иного иона (элемента, групп ионов) в пробе. При проведении качественного анализа используют систематический и дробный методы. Систематический метод основан на разделении смеси ионов на группы и подгруппы с помощью групповых реагентов. Дробный метод основан на определении данного элемента или иона в анализируемом образце с помощью качественной реакции (см. табл. 8.1 и 8.2).

При проведении количественного анализа аналитическим сигналом является физическая величина, функционально связанная с содержанием компонента. По величине этого сигнала (массе осадка, силе тока, интенсивности линий спектра и т. д.) рассчитывают содержание компонента в исследуемом образце.

Для количественного определения концентраций (количеств) химических элементов (соединений) и их форм в анализируемом образце используют методы химические и инструментальные (физико-химические и физические). К химическим методам относятся гравиметрический (весовой) анализ и волюмометрический (объемный) анализ. Волюмометрические методы в зависимости от агрегатного состояния вещества делятся на газоволюмометрические, основанные на измерении объема газа, и титриметрические, основанные на измерении объема

жидкого реагента (титранта) с известной концентрацией, взаимодействующего с определяемым веществом

Таблица 8.1

Качественные реакции на катионы

Катион	Реактив	Аналитический признак реакции
K <sup>+</sup>	Кобальтонитрит натрия Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] в нейтральной или уксуснокислой среде	Жидкий кристаллический осадок K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]
	Гидротартрат натрия (NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) в нейтральной среде при охлаждении	Белый кристаллический осадок гидротартрата калия
	Действие на пламя	Фиолетовое окрашивание, видимое через кобальтовое стекло
Na <sup>+</sup>	Ацетат уранила UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> в уксуснокислой среде	Зеленовато-желтый кристаллический осадок двойной соли
	Дигидроантимонат калия в нейтральной или слабощелочной среде	Белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия
	Действие на пламя	Желтое окрашивание
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Едкая щелочь при нагревании	Выделяется аммиак, который обнаруживают по посинению лакмусовой бумаги или по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором ртути (II)
	Реактив Несслера (смесь растворов K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] и KOH)	Красно-бурый осадок NH <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
Ba <sup>2+</sup>	Хромат калия (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ) в уксуснокислой среде или бихромат калия (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) при добавлении ацетата натрия	Светло-желтый осадок хромата бария
	Действие на пламя	Желто-зеленое окрашивание
Ca <sup>2+</sup>	Оксалат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в уксуснокислой среде	Белый кристаллический осадок
	Действие на пламя	Кирпично-красное окрашивание
Al <sup>3+</sup>	Ализарин красный S в слабокислой среде при отсутствии катионов железа (III)	Красный осадок или красное окрашивание

	Едкая щелочь в избытке хлорида аммония (кипячение)	Белый осадок гидроксида алюминия
Fe <sup>2+</sup>	Феррицианид калия	Темно-синий осадок феррицианида

кончание табл. 8.1

	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (красная кровяная соль)	железа (II) (турнбулева синь)
Катион	Реактив	Аналитический признак реакции
Fe <sup>3+</sup>	Ферроцианид калия K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (желтая кровяная соль)	Темно-синий осадок ферроцианида железа (III) (берлинская лазурь)
	Роданид калия (KSCN) или роданид аммония (NH <sub>4</sub> CNS)	Кроваво-красное окрашивание
Zn <sup>2+</sup>	Сероводород (H <sub>2</sub> S) при pH = 2,5	Белый осадок сульфида цинка
Ag <sup>+</sup>	Соляная кислота (HCl)	Белый осадок, растворимый в аммиаке и нерастворимый в азотной кислоте
Pb <sup>2+</sup>	Йодид калия (KI)	Желтый осадок йодида свинца, растворимый в горячей воде
	Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Белый осадок, растворимый в щелочи
Cu <sup>2+</sup>	Избыток аммиака	Раствор темно-синего цвета – аммиакат меди
	Желтая кровяная соль K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] и соляная кислота (HCl)	Кроваво-красный осадок

**Гравиметрический метод** основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы анализируемого вещества, выделенного в виде соединения определенного состава. Гравиметрическое определение методом осаждения проводят в несколько этапов. Навеску анализируемого вещества растворяют, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо малорастворимого соединения, называемого осаждаемой формой. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают и прокаливают. Полученную так называемую гравиметрическую форму взвешивают, и по массе осадка и его химической формуле рассчитывают массовую долю  $\omega$  определяемого компонента в анализируемом веществе:

$$\omega, \% = \frac{m_2 \cdot F}{m_1} \cdot 100 \%, \quad (8.1)$$



где  $m_1$  – масса навески вещества, взятого для анализа;

$m_2$  – масса гравиметрической формы;

$F$  – гравиметрический фактор.

Гравиметрическим фактором называют отношение молярной массы  $M_1$  определяемого компонента к молярной массе  $M_2$  гравиметрической формы.

Таблица 8.2

Качественные реакции на анионы

Анион	Реактив	Аналитический признак реакции
$\text{Cl}^-$	Нитрат серебра в азотно-кислой среде	Белый осадок хлорида серебра, растворимый в избытке аммиака
$\text{Br}^-$	Хлорная вода	Окисление бромид-иона до $\text{Br}_2$ , который окрашивает органический растворитель в желтый цвет
$\text{I}^-$	Хлорная вода или нитрат калия	Окисление йодид-иона до $\text{I}_2$ , который окрашивает крахмал в синий цвет, а органический растворитель в красно-фиолетовый
$\text{CO}_3^{2-}$	Разбавленные кислоты	Выделение $\text{CO}_2$ обнаруживается по помутнению известковой воды
$\text{SO}_4^{2-}$	Хлорид бария	Белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте
$\text{PO}_4^{3-}$	Магнезиальная смесь ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ )	Белый осадок
$\text{NO}_3^-$	Дифениламин	Синее окрашивание

### Пример 1

Рассчитайте массу навески апатито-нефелиновой руды, содержащей 30 %  $P_2O_5$ , необходимую для получения 0,901 г осадка  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ .

### Решение

Из уравнения (8.1) выразим массу навески руды:

$$m_2 = m_{(NH_4)_3 \cdot 12MoO_3} \cdot \frac{F \cdot 100}{\omega_{(P_2O_5)}};$$

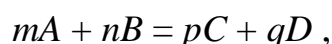
$$F = \frac{M_{(P_2O_5)}}{M_{(NH_4)_3 \cdot PO_4 \cdot 12MoO_3}} = \frac{2 \cdot 31 + 5 \cdot 16}{(14 + 4) \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4 + 12(96 + 16 \cdot 3)} = 0,03782;$$

$$a = 0,901 \cdot \frac{0,03782 \cdot 100}{30} = 0,114 \text{ г.}$$

Ответ: масса навески должна составлять 0,114 г.

(Массу навески рассчитывают с точностью трех знаков после запятой, а взвешивают образец с обычной аналитической точностью до четвертого знака после запятой.)

**Титриметрический метод анализа** основан на измерении объема титранта, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом. В процессе титрования к точно отмеренному объему ( $V_A$ ) раствора анализируемого вещества  $A$  небольшими порциями приливают раствор титранта  $B$  с концентрацией  $C_B$ . Уравнение реакции в общем виде:



где  $A$  – анализируемое вещество;

$B$  – титрант;

$C$  и  $D$  – продукты реакции;

$m, n, p, q$  – стехиометрические коэффициенты.

По мере протекания реакции равновесные концентрации анализируемого вещества  $A$  и титранта  $B$  уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции  $C$  и  $D$  увеличиваются. Реакция закончится, когда будет израсходовано количество титранта  $B$ , эквивалентное количеству титруемого вещества  $A$ . Этот момент титрования называют *точкой эквивалентности* (Т.Э.). В химических методах точку эквивалентности фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (резкому изменению окраски раствора или специально введенного индикатора, выпадению осадка и т. д.). В физикохимических методах анализа точку эквивалентности определяют по резкому изменению измеряемого физического параметра (рН, потенциала, электропроводности раствора и т. д.). Определив объем титранта  $B$  в точке

эквивалентности ( $V_B$ ), можно рассчитать неизвестную концентрацию анализируемого вещества ( $C_A$ ) по закону эквивалентов: вещества реагируют в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Для реакций в растворах закон эквивалентов имеет вид:

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B. \quad (8.2)$$

Отсюда концентрация анализируемого вещества равна:

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A}. \quad (8.3)$$

**Физико-химические методы** анализа основаны на проведении аналитических реакций, окончание которых определяется с помощью приборов. Поэтому такие методы относят к инструментальным. Приборы фиксируют изменение физического свойства анализируемого вещества или его раствора (оптической плотности, электропроводности, тока поляризации катода, количества электричества, израсходованного на электролиз, и т. д.).

К физико-химическим методам относятся электрохимические методы (потенциометрия, полярография, кондуктометрия, электрогравиметрия и т. д.), оптические методы (колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия и т. д.), хроматография и т. д.

При **потенциометрическом титровании** определение точки эквивалентности основано на измерении потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения в ходе титрования, например, сильной кислоты сильным основанием. Для определения точки эквивалентности достаточно следить только за концентрацией ионов водорода ( $H^+$ ). В качестве индикаторного электрода часто используют стеклянный электрод, потенциал которого зависит от концентрации  $H^+$  и не зависит от присутствия в растворе других ионов. Электродом сравнения обычно является хлорсеребряный электрод, потенциал которого постоянен и не зависит от концентрации  $H^+$ .

Графическим представлением изменения рН в процессе титрования является кривая титрования, которая отражает зависимость рН анализируемого раствора от объема добавленного титранта. По кривой титрования определяют объем добавленного титранта в точке эквивалентности. Для этого к плечам кривой титрования проводят касательные, при пересечении которых образуются точки  $A$  и  $B$  (рис. 8.1). При делении расстояния  $AB$  пополам получают точку  $C$ , из которой опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Найденный объем равен объему титранта в точке эквивалентности.

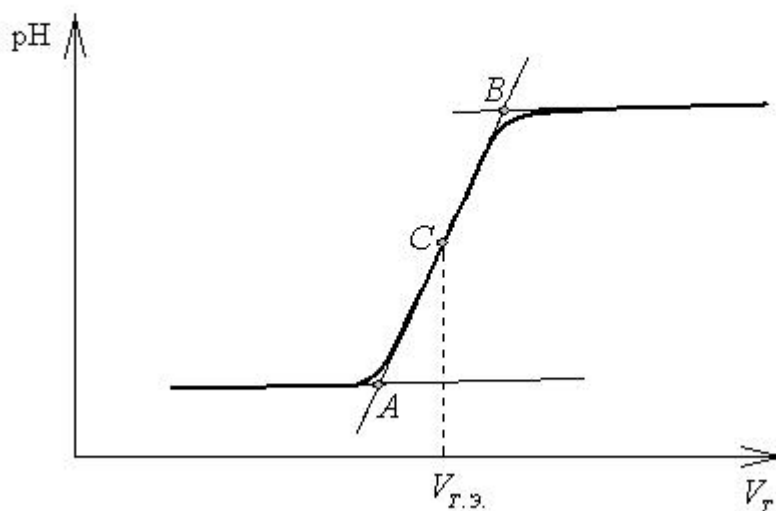


Рис. 8.1. Определение точки эквивалентности

Полученный объем подставляют в уравнение закона эквивалентов (14.2) и рассчитывают концентрацию раствора анализируемого вещества.

### Пример 2

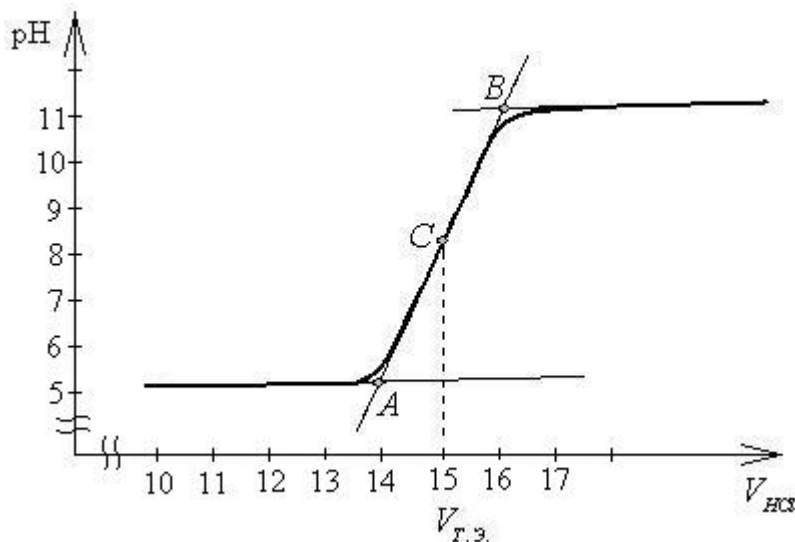
Постройте кривую потенциометрического титрования  $pH = f(V_{HCl})$ , если при титровании 20 мл раствора метиламина  $CH_3NH_2$  0,1 М раствором  $HCl$  получены данные:

$V_{кон}, \text{мл}$	10,0	13,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	17,0
pH	5,15	5,16	5,5	6,79	8,38	9,5	10,5	11,1

Рассчитайте концентрацию раствора метиламина.

### Решение

Построим кривую титрования и проведем касательные к плечам кривой титрования.



Разделив расстояние  $AB$  между точками пересечения касательных  $A$  и  $B$  пополам, получим точку  $C$ . Опустим перпендикуляр из точки  $C$  на ось абсцисс и определим объём  $\text{HCl}$  в точке эквивалентности ( $V_{\text{HCl}} = 15$  мл). Подставив найденное значение  $V_{\text{HCl}}$  в уравнение (8.3), рассчитаем концентрацию раствора метиламина:

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{CH}_3\text{NH}_2}} = \frac{0,1 \cdot 15}{20} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Ответ: концентрация метиламина в растворе равна  $7,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

При **кондуктометрическом титровании** точку эквивалентности определяют по изменению удельной электропроводности раствора анализируемого вещества  $A$ . Электропроводность – величина, обратная электрическому сопротивлению  $R$  и измеряемая в  $\text{Ом}^{-1}$  или См (сименсах). Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами  $d$  и обратно пропорционально площади их поверхности  $S$ :

$$R = \rho \cdot \frac{d}{S}, \quad (8.4)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ).

Удельная электропроводность  $\chi$  – величина, обратная удельному сопротивлению и измеряемая в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ :

$$\chi = 1/\rho. \quad (8.5)$$

При кондуктометрическом титровании измеряют электропроводность анализируемого раствора  $A$  после добавления небольших порций титранта  $B$  и находят точку эквивалентности

графическим методом с помощью кривой титрования  $\chi = f(V_B)$  ( $V_B$  – объём добавленного титранта  $B$ ). На рисунке 8.2 представлена кривая кондуктометрического титрования и способ нахождения объема титранта в точке эквивалентности.

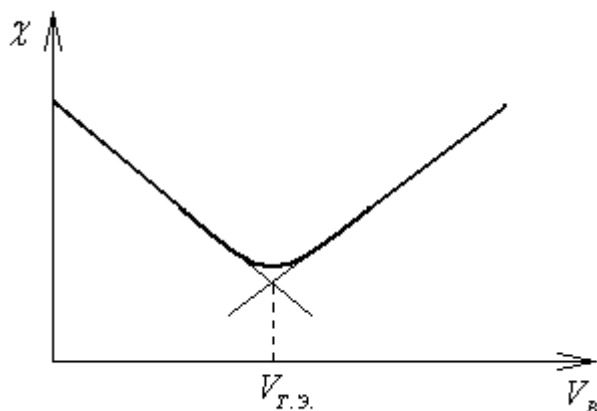


Рис. 8.2. Определение точки эквивалентности

Определив объем титранта в точке эквивалентности, рассчитывают концентрацию раствора анализируемого вещества по формуле (8.2).

### Пример 3

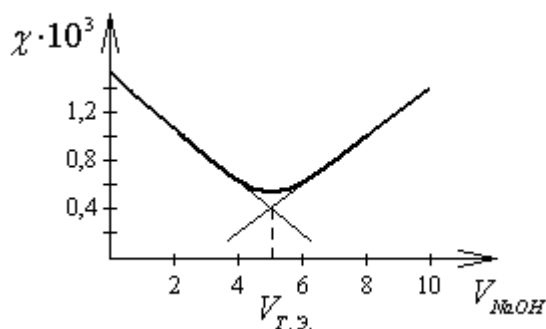
При кондуктометрическом титровании 50 мл хлороводородной кислоты 0,01 н раствором едкого натра получили следующие данные:

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	0	2	4	6	8	10
$\chi \cdot 10^3, \text{м} \cdot \text{см}^{-1}$	1,500	1,090	0,672	0,633	0,991	1,35

Постройте кривую титрования  $\chi = f(V_{\text{NaOH}})$  и определите точку эквивалентности. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора HCl.

### Решение

Построим кривую кондуктометрического титрования и с помощью касательных определим точку эквивалентности.



Объём раствора NaOH в точке эквивалентности равен 5 мл. Подставим это значение в уравнение (8.2) и получим значение концентрации HCl:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,01 \cdot 5}{50} = 0,001 \text{ моль-экв/л.}$$

Ответ: концентрация хлороводородной кислоты в растворе равна  $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ-ЭКВ}}{\text{Л}}$ .

**Полярграфический метод** анализа основан на электролизе растворов солей с использованием ртутного капающего катода. Анодом является металлическая ртуть, находящаяся на дне полярграфической ячейки. Изменение внешней ЭДС полностью идет на изменение потенциала катода. В присутствии солей в анализируемом растворе ионы металлов при достижении потенциала восстановления разряжаются на ртутном катоде:



Сила тока в цепи увеличивается, а концентрация восстанавливаемых ионов у поверхности ртутной капли (катода) уменьшается. При некотором потенциале катода концентрация у поверхности ртутной капли станет значительно меньше, чем концентрация в массе раствора, а скорость восстановления катионов металла на катоде станет равной скорости диффузии катионов к катоду объема раствора. Это состояние равновесия характеризуется постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения. Постоянный ток, зависящий от скорости диффузии, называется диффузионным током  $I_d$ . Потенциал ртутного катода ( $E$ ) выражается уравнением:

$$E = E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I},$$

где  $E_{\frac{1}{2}}$  – потенциал полуволны, при котором ток равен половине диффузионного тока;

$I_d$  – диффузионный ток;

$I$  – сила тока в цепи.

Данное уравнение называется уравнением полярографической волны, определяющим зависимость тока от приложенного напряжения в обратимом электродном процессе. Графическая зависимость силы тока от напряжения называется полярограммой (рис. 8.3).

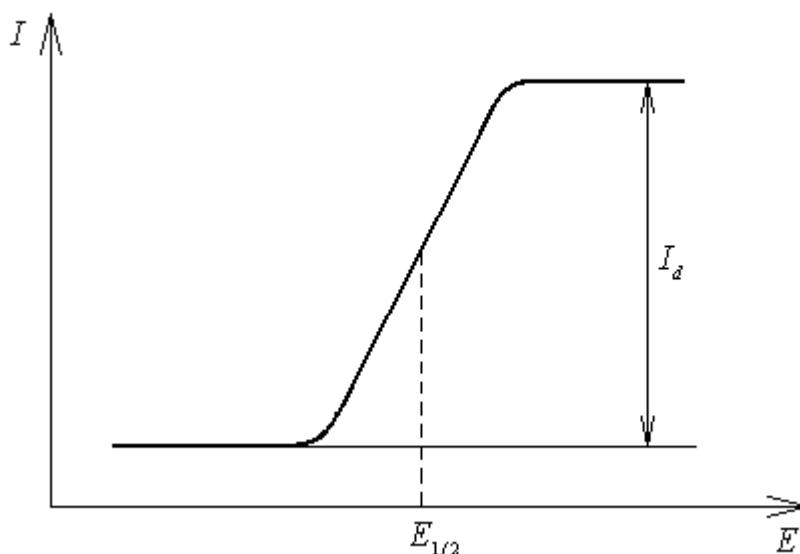


Рис. 8.3. Вид полярограммы

По величине потенциала полуволны  $E_{\frac{1}{2}}$  проводят качественный анализ вещества, а по высоте полярографической волны, равной  $I_d$ , определяют концентрацию раствора анализируемого вещества.

Связь диффузионного тока с концентрацией ионов металла описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605 \cdot z \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_M, \quad (8.6)$$

где  $z$  – заряд иона металла;

$D$  – коэффициент диффузии;

$m$  – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с;

$t$  – время образования капли;

$C_M$  – молярная концентрация анализируемого раствора.

При постоянных условиях полярографирования  $D$ ,  $m$ ,  $t$  постоянны, и поэтому:



$$I_d = k \cdot C_M \cdot \quad (8.7)$$

Линейная зависимость  $I_d$  от концентрации определяемого иона является основой количественного полярографического анализа.

По данным полярографирования ряда стандартных растворов строят градуировочный график в координатах: высота полярографической волны  $h$  – концентрация анализируемого вещества (рис. 8.4).

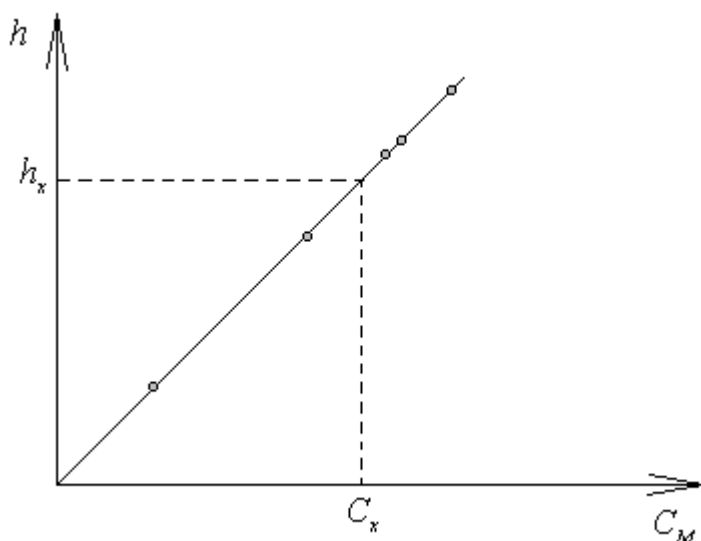


Рис. 8.4. Зависимость высоты полярографической волны от концентрации

Полярографируя раствор с неизвестной концентрацией, по полученному значению высоты  $h_x$  определяют  $C_x$ , используя градуировочный график.

#### Пример 4

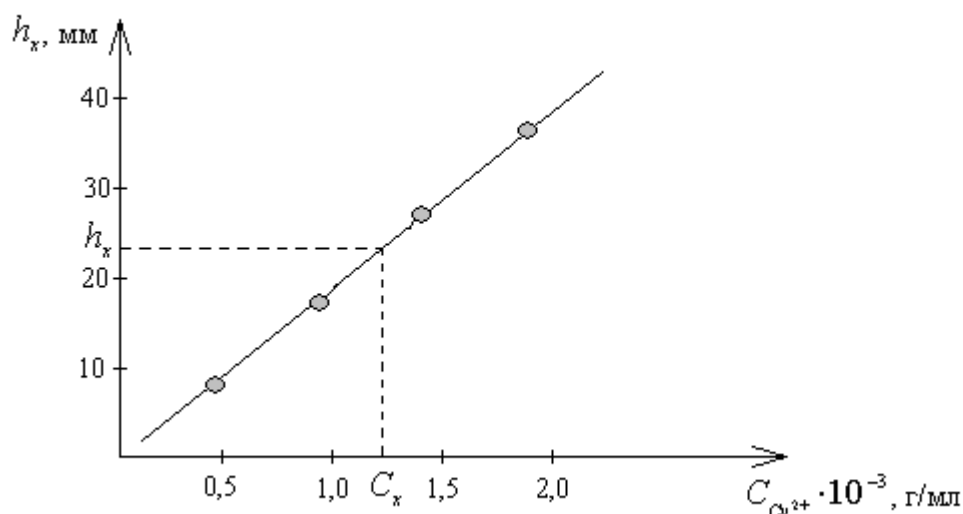
Для построения градуировочного графика записали полярограммы и измерили высоту полярографической волны  $h_x$  (мм).

$C_{Cu^{+2}} \cdot 10^3$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h_x$ , мм	9,0	17,5	26,2	35,5

Навеску латуни массой 0,1200 г растворили и раствор разбавили до 50 мл. Рассчитайте массовую долю меди в анализируемом образце, если высота полярографической волны  $h_x$  равна 23 мм.

#### Решение

Построим градуировочный график в координатах  $h_x - C_{\text{Cu}^{2+}}$ .



По графику находим  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,35 \cdot 10^{-3}$  г/мл, соответствующую  $h_x = 23,0$  мм, и рассчитываем массовую долю (%) меди в образце латуни.

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot V \cdot 100}{m_{\text{навески}}} = \frac{1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 100}{0,1200} = 55 \text{ \%}.$$

**Фотоколориметрический метод** – это инструментальный метод количественного анализа, основанный на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через раствор вещества.

При прохождении монохроматического потока излучения с интенсивностью  $I_0$  через слой  $l$  гомогенного раствора вещества часть его отражается, часть поглощается и часть проходит через этот слой.

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера зависимость между интенсивностями падающего светового потока и прошедшего через поглощающий слой от концентрации поглощающего раствора имеет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (8.8)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока;

$I$  – интенсивность светового потока, прошедшего через поглощающий слой;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения;

$l$  – толщина поглощающего слоя;

$C$  – концентрация поглощающего раствора вещества.

Десятичный логарифм отношения  $I_0$  к  $I$  называется оптической плотностью раствора и обозначается буквой  $D$ :

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (8.9)$$

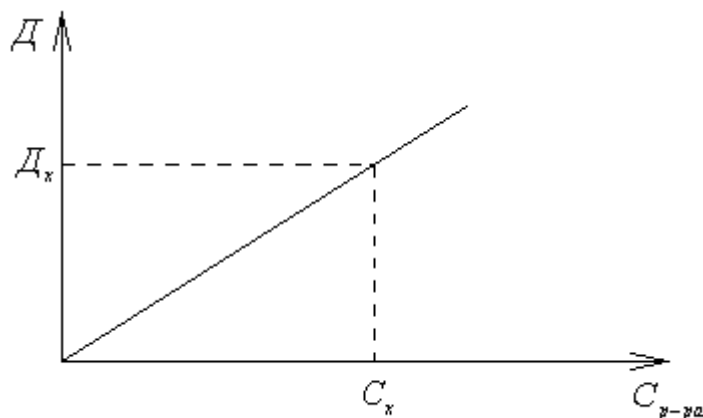
Следовательно:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C. \quad (8.10)$$

При постоянной величине  $l$  (например,  $l = 1$  см) оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации раствора вещества:

$$D = k \cdot C.$$

В фотоколориметрическом методе измерение поглощения световых потоков проводят с помощью фотоэлементов. Для определения концентрации исследуемого раствора строят градуировочную кривую, которая служит для графического нахождения концентрации исследуемого раствора по его оптической плотности. Градуировочная кривая строится по результатам измерения оптической плотности серии стандартных растворов исследуемого вещества  $D = f(C_{\text{р-ра}})$ . Измерив оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией  $D_x$ , по полученному градуировочному графику находят неизвестную  $C_x$ .



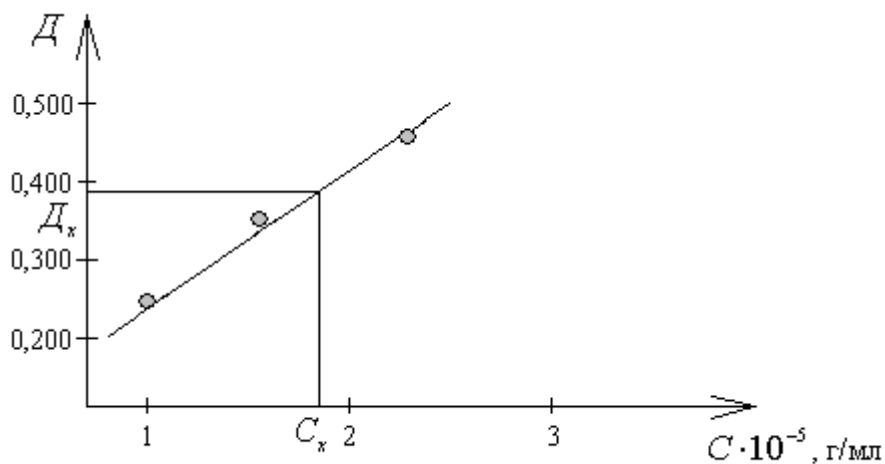
### Пример 5

По результатам измерений оптической плотности серии стандартных растворов  $\text{KMnO}_4$  при  $\lambda = 533$  нм, приведенным в таблице, постройте градуировочный график, с помощью которого определите концентрацию раствора перманганата калия, если его оптическая плотность ( $D_x$ ) составила 0,390.

$C_{\text{KMnO}_4}$ (г/мл)	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$
$D$	0,230	0,350	0,470

## Решение

По табличным данным построим график  $D = f(C)$ :



По графику находим  $C_x$ , соответствующую оптической плотности (0,390) раствора с неизвестной концентрацией. Эта концентрация равна  $1,85 \cdot 10^{-5}$  г/мл.

## Задачи

**1-4** При кислотно-основном титровании 20 мл раствора вещества  $A$  раствором вещества  $B$  с концентрацией 0,1 н для определения точки эквивалентности по резкому изменению рН получены следующие данные (табл. 8.3). Постройте кривую титрования в координатах  $\text{pH} = f(V_B)$  и определите объем титранта  $B$  в точке эквивалентности. Запишите уравнение реакции и рассчитайте нормальную концентрацию раствора  $A$ .

**5-8** По данным эксперимента, полученным фотоколориметрическим методом (табл. 8.4), постройте график зависимости оптической плотности  $D$  раствора  $A$  от его концентрации и с его помощью определите неизвестную концентрацию раствора  $A$ , если измеренная оптическая плотность этого раствора равна  $D_x$ .

**9-12** Постройте кривую кондуктометрического титрования 30 мл раствора  $A$  раствором титранта  $B$  с концентрацией 0,5 н в координатах  $\chi = f(V_B)$  по данным таблицы 8.5.

Определите объем титранта  $B$  в точке эквивалентности и рассчитайте нормальную концентрацию раствора  $A$ .

**13–16** При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

$C_{Pb^{2+}} \cdot 10^6, \text{г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой  $m$  (г) растворили и раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалось равной  $h_x$ . Вычислите массовую долю (%) свинца в анализируемом образце (см. табл. 8.6).

Таблица 8.6

Вариант	353	354	355	356
$m, \text{г}$	2,5000	5,134	5,300	4,518
$h, \text{мм}$	6,0	9,0	11,0	8,0

**17** Какую массу образца, содержащего 30 % серы, нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы получить 0,300 г осадка  $\text{BaSO}_4$ ?

Ответ: 0,137г.

**18** Какую массу вещества, содержащего 50 % железа, нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы масса прокаленного осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  была 0,100 г?

Ответ: 0,140 г.

**19** Рассчитайте массу образца, содержащего 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , необходимую для получения 0,300 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в гравиметрическом анализе.

Ответ: 0,960 г.

**20** Рассчитайте массу цемента, содержащего 30 %  $\text{MgO}$ , необходимого для получения 0,500 г осадка оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  в гравиметрическом анализе.

Ответ: 0,150 г.

**21.** Запишите уравнение качественной реакции на катион металла, который окрашивает пламя в желто-зеленый цвет. Укажите название реагента.

**22.** Запишите молекулярные и ионные уравнения качественных реакций на катионы  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ . Укажите названия используемых для этого реагентов.

**23.** Какие реагенты позволяют определить присутствие в растворе ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Запишите уравнения качественных реакций на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в молекулярном и ионных видах.

**24.** Какие из перечисленных реагентов (  $\text{KCNS}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) позволяют качественно определить ионы  $\text{Fe}^{+3}$ . Запишите уравнения этих качественных реакций в молекулярном и ионных видах.

**25.** Укажите, какой из катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$  образует белый осадок при действии раствора соляной кислоты. Запишите уравнение этой реакции в молекулярном и ионных видах.

**26.** Какой из реагентов ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ) позволяет качественно определить присутствие сульфат ионов в растворе. Запишите молекулярное и ионные уравнения этой качественной реакции.

**27.** С каким катионом реактив Несслера образует красно-бурый осадок? Запишите уравнение качественной реакции на этот ион.

**28.** Запишите уравнение качественной реакции на катион цинка. Укажите условия проведения реакции и ее аналитический признак.

**29.** При действии разбавленного раствора кислоты на раствор, содержащий сульфат, нитрат, карбонат и хлорид анионы, выделяется газ, дающий помутнение известковой воды. Определите этот анион и запишите уравнение качественной реакции на этот анион.

**30.** Какой анион можно определить качественно с помощью магнезиальной смеси. Запишите эту реакцию и укажите ее аналитический признак.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 **Коровин, Н.В.** Общая химия : учебник для вузов / Н.В. Коровин. – 3-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2002. – 558 с.
- 2 **Глинка, Н.Л.** Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка ; ред. А.И. Ермаков. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-Пресс, 2004. – 727 с.
- 3 **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2002. – 743 с.
- 4 **Угай, Я.А.** Общая и неорганическая химия : учебник / Я.А. Угай. – 3-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2002. – 527 с.
- 5 Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями : учеб. пособие для вузов / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаев; ред. Ю.Д. Третьяков. – М. : Мир, 2004. – 367 с.
- 6 **Коржуков, Н.Г.** Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для вузов / Н.Г. Коржуков; ред. В.И. Делян. – М. : Мисис ; Инфра-М, 2004. – 511 с.
- 7 **Лидин, Н.А.** Задачи по неорганической химии. / Н.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.А. Андреева. – М. : ВШ, 1990. – 319 с.
- 8 **Хентов, В.Я.** Основы неорганической химии : учеб. пособие. Ч. 1 / В.Я. Хентов. – Ростов н/Д : РГУПС, 2002. – 118 с.
- 9 **Хентов, В.Я.** Основы неорганической химии : учеб. пособие. Ч. 2 / В.Я. Хентов. – Ростов н/Д : РГУПС, 2003. – 119 с.
- 10 **Савенкова, М.А.** Основные классы неорганических соединений : учеб. пособие по химии / М.А. Савенкова. – Ростов н/Д : РГУПС, 1996. – 58 с.
- 11 **Дробашева, Т.И.** Общая химия : учебник / Т.И. Дробашева. – Ростов н/Д : Феникс, 2004. – 446 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1 Основные понятия и определения. Классы неорганических соединений	3
2 Энергетика химических реакций . . . . .	24
3 Химическая кинетика и равновесие . . . . .	34
4 Строение вещества . . . . .	50
5 Растворы и дисперсные системы . . . . .	56
6 Электрохимические системы . . . . .	71
7 Полимеры . . . . .	90
8 Химическая идентификация . . . . .	102
Список рекомендуемой литературы. . . . .	119



*Учебное издание*

**Мигаль Юрий Фёдорович**  
**Воляник Светлана Алексеевна**  
**Доронькин Владимир Николаевич**  
**Савенкова Мария Андреевна**  
**Февралева Валентина Александровна**

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Печатается в авторской редакции

Технический редактор Н.С. Федорова

Подписано в печать 28.11.17. Формат 60×84/16.

Бумага газетная. Ризография. Усл. печ. л. 6,97.

Тираж        экз. Изд. № 90842. Заказ        .

Редакционно-издательский центр ФГБОУ ВО РГУПС.

---

Адрес университета: 344038, г. Ростов н/Д, пл. Ростовского Стрелкового Полка  
Народного Ополчения, д. 2.