

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ
(МИИТ)

СОГЛАСОВАНО:

Выпускающая кафедра _____

Зав. кафедрой _____

(подпись, Ф.И.О.)

« _____ » _____ 20 __ г.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректором по учебно-методической
работе – директором РОАТ

_____ (подпись, Ф.И.О.)

« _____ » _____ 20 __ г.

Кафедра: _____ **Физика и химия**
(название кафедры)

Автор: Ефанова В.В., к.х.н., доц., Заглядимова Н.В., к.х.н., проф., Лушкина С.А., к.х.н.,
доц., Махнин А.А., к.х.н., доц., Журавлева М.А., ст. преп.

(ф.и.о., ученая степень, ученое звание)

ЗАДАНИЕ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ № 1
С МЕТОДИЧЕСКИМИ УКАЗАНИЯМИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 КУРСА

ХИМИЯ

(название дисциплины)

Направление/специальность: **271501.65 Строительство железных дорог, мостов,
транспортных тоннелей,
190109.65 Наземные транспортно-технологические
средства,
190300.65 Подвижной состав железных дорог,
190401.65 Эксплуатация железных дорог,
190901.65 Системы обеспечения движения поездов**

(наименование специальности)

Профиль/направление подготовки: _____

Квалификация (степень) выпускника: _____ **СПЕЦИАЛИСТ**

Форма обучения: _____ **ЗАОЧНАЯ**

Одобрена на заседании Учебно-методической комиссии института Протокол № _____ « _____ » _____ 20 __ г. Председатель УМК _____ (подпись, Ф.И.О.)	Одобрена на заседании кафедры Протокол № _____ « _____ » _____ 20 __ г. Зав. кафедрой _____ (подпись, Ф.И.О.)
--	---

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить одну контрольную работу. Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена, написана четко и ясно и иметь поля для замечаний рецензента. Номера и условия задач необходимо переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В начале работы следует указать учебный шифр студента, номер варианта и полный список номеров задач этого варианта. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания.

Работа должна иметь подпись студента и дату.

Если контрольная работа не зачтена, ее следует выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и представить вместе с не зачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце работы, после рецензии, а не в тексте.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета (например, 1594 - две последние цифры 94, им соответствует вариант контрольного задания 94)

Варианты контрольного задания

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту										
01 35 69	1	31	61	76	91	111	126	145	165	185	205
02 36 70	2	32	62	77	92	112	127	146	166	186	206
03 37 71	3	33	63	78	93	113	128	147	167	187	207
04 38 72	4	34	64	79	94	114	129	148	168	188	208
05 39 73	5	35	65	80	95	115	130	149	169	189	209
06 40 74	6	36	66	81	96	116	131	150	170	190	210
07 41 75	7	37	67	82	97	117	132	151	171	191	211
08 42 76	8	38	68	83	98	118	133	152	172	192	212
09 43 77	9	39	69	84	99	119	134	153	173	193	213
10 44 78	10	40	70	85	100	120	135	154	174	194	214
11 45 79	11	41	71	86	101	121	136	155	175	195	215
12 46 80	12	42	72	87	102	122	137	156	176	196	216
13 47 81	13	43	73	88	103	123	138	157	177	197	217
14 48 82	14	44	74	89	104	125	139	158	178	198	218
15 49 83	15	45	75	90	105	111	140	159	179	199	219
16 50 84	16	46	61	76	106	112	141	160	180	200	205

17	51	85	17	47	62	77	107	113	142	161	181	201	206
18	52	86	18	48	63	78	108	114	143	162	182	202	207
19	53	87	19	49	64	79	109	115	144	163	183	203	208
20	54	88	20	50	65	80	110	116	126	164	184	204	209
21	55	89	21	51	66	81	91	117	127	158	165	185	210
22	56	90	22	52	67	82	92	118	128	159	166	186	211
23	57	91	23	53	68	83	93	119	129	160	167	187	212
24	58	92	24	54	69	84	94	120	130	161	168	188	213
25	59	93	25	55	70	85	95	121	131	162	169	189	214
26	60	94	26	56	71	86	96	122	132	163	170	190	215
27	61	95	27	57	72	87	97	123	133	164	171	191	216
28	62	96	28	58	73	88	98	124	134	145	172	192	217
29	63	97	29	59	74	89	99	125	135	146	173	193	218
30	64	98	30	60	75	90	100	121	136	147	174	194	219
31	65	99	1	51	61	89	101	120	137	148	175	195	205
32	66	00	2	52	62	88	102	119	138	149	176	196	206
33	67		3	53	64	87	103	118	139	150	177	197	207
34	68		4	41	66	86	104	117	140	151	178	198	208

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

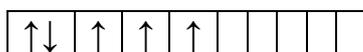
Пример 1. Описать свойства атома индия и его положение в периодической системе элементов.

Решение. Так как $Z=49$, заряд ядра атома I_n и общее количество электронов равны 49. Зная, что свойства атома определяет структура его валентных электронов, начнем с ее построения. Индий находится в 5 периоде III A группы, отсюда его валентные электроны имеют следующую структуру: $5s^25p^1$.

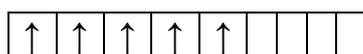
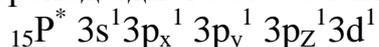
Наличие трех электронов на внешнем уровне и большой радиус атома ($n = 5$) предполагают достаточную легкость отдачи электронов (небольшую энергию ионизации) и как следствие – металлические свойства и достаточно высокую химическую активность.

Пример 2. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спин-валентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном* состояниях?

Решение. Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора $\dots 3s^23p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^23p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$) по квантовым ячейкам имеет вид: ${}_{15}P 3s^23p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$



Атомы фосфора имеют свободные d – орбитали, поэтому возможен переход одного $3s$ – электрона в $3d$ – состояние:



Отсюда валентность (спин-валентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти.

Пример 3. Укажите тип связей в молекулах F_2 , KCl , HCl . Приведите электронные модели их строения.

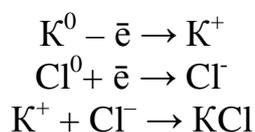
Решение 1. Молекула F_2 состоит из двух одинаковых атомов фтора, поэтому ковалентная связь будет неполярной. Так как структура валентных электронов фтора $\dots 2s^2 2p^5$, строение молекулы можно представить:



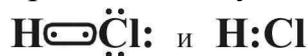
или перекрыванием одноэлектронных p-p-орбиталей:



2. Молекула KCl состоит из двух резко отличающихся по электроотрицательности атомов металла (K) и неметалла (Cl), что определяет ионный тип связи;



3. Молекула HCl тоже состоит из двух разных атомов H и Cl, поэтому в данном случае имеем ковалентную полярную связь, причем общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому хлора:



При этом происходит перекрывание s-p – валентных орбиталей водорода и хлора:



s – p

Пример 4. Определите тип кристаллической решетки SiC и сделайте вывод о свойствах данного вещества.

Решение. Валентные электронные структуры кремния и углерода сходны ($\dots 3s^2 3p^2$ и $\dots 2s^2 2p^2$), поэтому в результате перекрывания они образуют ковалентную связь (малополярную). Так как их насыщенность в соединении высока (четыре связи), вещество является твердым и образует атомную кристаллическую решетку. А это влечет за собой высокую твердость вещества, его тугоплавкость, малую растворимость и диэлектрические свойства.

Контрольные вопросы

1. Природный азот состоит из изотопов ^{14}N и ^{15}N . Определите состав ядер этих изотопов.
2. Чем отличается последовательность заполнения электронами d- элементов от s- и p- элементов? Как это различие отражается на их свойствах?
3. У какого из элементов – лития, цезия или бериллия – больше энергия ионизации? Сделайте вывод о химических свойствах их атомов.
4. Какой из элементов S или Se проявляют более выраженные окислительные

свойства? Почему?

5. Почему Cu, Ag, Au – это благородные металлы? Дайте объяснение их свойств на основе электронных структур и справочного материала.

6. Объясните различие величин радиусов и свойств атомов Cu и Zn.

7. Радиусы атомов Si и V равны ($r=1,34 \text{ \AA}$), почему же так различны их свойства?

8. Почему Mn и Cl расположены в одной группе периодической системы, но в разных подгруппах? Дайте сравнительную характеристику свойств этих элементов на основе их электронных структур.

9. Электрическая проводимость металлов в 10^{20} - 10^{25} раз больше, чем других веществ. Чем это объясняется? Почему с повышением температуры электрическая проводимость металлов падает, а полупроводников возрастает?

10. Какие типы связей проявляются в кристаллах следующих веществ: воды, метана, кремния, хлорида кальция, алюминия, оксида углерода (IV).

11. Почему свойства всех элементов II периода очень сильно отличаются от свойств элементов всех последующих периодов?

12. Пользуясь периодической системой, выясните, какие химические элементы относятся к подгруппе азота. Выпишите их символы и названия. Приведите для каждого элемента электронную конфигурацию валентного слоя атома. Предскажите возможные степени окисления данных элементов.

13. Изобразите с помощью квантовых ячеек строение атомов кислорода и германия. Сделайте вывод об их химических свойствах. Приведите формулы гидроксидов этих элементов в высшей степени окисления.

14. Выделите валентные орбитали атомов кремния и ванадия. Сделайте вывод о химических свойствах этих атомов.

15. У какого из элементов As или Cl электроотрицательность выше? Почему? Сделайте вывод об их химических свойствах.

16. Составьте формулы водородных соединений азота и фосфора. В каком из этих соединений химическая связь более прочная? Какое из этих соединений и почему термически менее устойчиво?

17. Укажите тип химической связи в молекулах N_2 , NaCl. Приведите схемы перекрывания их электронных облаков.

18. Укажите тип химической связи в молекулах NH_3 , H_2O . Приведите электронные модели их строения.

19. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами, может проявлять свинец в нормальном и возбужденном состояниях? Сделайте вывод о химических свойствах соединений Pb с разной степенью окисления.

10. Укажите тип кристаллической решетки в кристаллах H_2O , CsF. Сделайте вывод о свойствах этих кристаллов.

11. Почему H_2O – жидкость, а H_2S – газ? Сравните их $t_{кип}$, $t_{пл}$.

12. Оцените физико-химические свойства вещества Cr. Ответ обоснуйте.

13. Определите тип связи молекул NaI и CH_4 . Сделайте вывод об их свойствах (прочность, реакционная способность, агрегатное состояние).

24. У каких кристаллов: H_2O , SiO_2 , KCl, Li температура плавления наибольшая? Ответ обоснуйте.

25. Определите степень окисления кремния и тип кристаллической решетки в оксиде SiO₂. Сделайте вывод о свойствах этого оксида. Ответ обоснуйте.

26. Какой тип кристаллической решетки характерен для веществ с самой низкой температурой плавления? Ответ обоснуйте.

27. Почему кислород и сера, имея в наружном слое одинаковое число электронов, проявляют разную валентность?

28. Проанализируйте валентные возможности атомов Be и Al в основном и возбужденном состояниях. Приведите формулы высших оксидов рассматриваемых элементов и предскажите их кислотно-основные свойства.

29. Укажите, какие из перечисленных молекул являются полярными и какие неполярными: CO₂, H₂O, SO₂, CH₄. Ответ мотивируйте.

30. Как изменяются химические свойства соединений марганца и характер связей в них с увеличением степени окисления?

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Энергетика химических процессов

Эзотермическая реакция – протекает с выделением тепла ($\Delta H^0_{\text{хим.р}} < 0$).

Эндотермическая реакция – протекает с поглощением тепла ($\Delta H^0_{\text{хим.р}} > 0$).

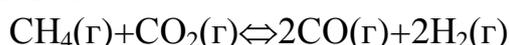
Пример 1. Укажите в каком направлении повышается устойчивость карбонатов MgCO₃(к); CaCO₃(к); BaCO₃(к).

Решение. Устойчивость веществ определяется значениями величин $\Delta H^0_{\text{образ}}$ (термическая устойчивость) и $\Delta G^0_{\text{образ}}$ (химическая устойчивость). Чем меньше эти значения, тем вещество более устойчиво. Для ответа сравним величины $\Delta H^0_{\text{образ}}$ и $\Delta G^0_{\text{образ}}$ данных карбонатов:

Наименование карбоната	$\Delta H^0_{\text{образ}}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{\text{образ}}$, кДж/моль
MgCO ₃	-1096,21	-1029,3
CaCO ₃	-1206	-1128,8
BaCO ₃	-1202	-1164,8

Из сравнения величин ΔG и ΔH следует, что устойчивость карбонатов в ряду MgCO₃→CaCO₃→BaCO₃ повышается (термическая устойчивость CaCO₃ и BaCO₃ почти одинакова, т.к. $\Delta H^0_{\text{образCaCO}_3} \approx \Delta G^0_{\text{образBaCO}_3}$

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



Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0_{298} прямой реакции (значения ΔG^0_{298} соответствующих веществ приведены в табл.1 и в Приложении в табл.2). Зная, что ΔG^0_{298} есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны 0, находим ΔG^0_{298} процесса по формуле:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta G^0_{\text{образ.пр.}} - \sum \Delta G^0_{\text{образ.исх.}}$$

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

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

Таблица 1

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20
ZnO	к	-318,2			

Пример 3. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG_T^0 реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe₂O₃ углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Решение. $\Delta H_{\text{x.p.}}$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}$ находим по формулам (ΔH , S – функции состояния систем):

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^0$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = \sum \Delta S_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх.}}^0$$

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = +490,54 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/моль}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0:$$

$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \frac{541,1}{1000} = +219,99 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \frac{541,1}{1000} = -50,56 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe₂O₃ углеродом возможно при 1000 К и не возможно при 500 К.

Пример 4. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению

$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{Fe} (\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г})$, $\Delta H = +96,61$ кДж. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387$ кДж/(моль·К)? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

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

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

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

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

Контрольные вопросы.

31. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 56,053 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$.
32. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0_{500} реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$.
33. Реакция протекает по уравнению $\text{TiO}_2(\text{к}) + 2\text{C}(\text{к}) = \text{Ti}(\text{к}) + 2\text{CO}(\text{г})$. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0_{1000} . Возможна ли эта реакция?
34. При какой температуре возможны реакции восстановления:
$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{граф}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}_2(\text{г});$$
 Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?
35. Напишите термохимическое уравнение реакции взаимодействия газообразных аммиака и хлористого водорода. Сколько теплоты выделится в ходе этой реакции, если было израсходовано 100 л аммиака?
36. При гашении извести CaO водой выделяется 32,5 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции и определите энтальпию образования оксида кальция.
37. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и водородом, в результате которой образуются $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?
38. При сгорании 1 л водорода выделяется 12,76 кДж. Рассчитать энтальпию образования воды. Какая вода получается в результате этого процесса – пар или жидкость?
39. При сгорании газообразного аммиака, образуются пары воды и оксид азота $\text{NO}(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект в расчете на 1 моль $\text{NH}_3(\text{г})$.
40. Оцените величины ΔH и ΔS реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C}(\text{к}) = 3/2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{Fe}(\text{к})$. На их основании определите условия ее протекания.
41. Аллотропные модификации углерода. Теплота сгорания карбина $\Delta H^0_{298} = 356,1$ кДж/моль, а для графита теплота сгорания $\Delta H^0_{298} = 396,3$ кДж/моль. Сравнить

термическую устойчивость графита и карбина. Чем объясняется необычное обилие соединений углерода.

42. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана $C_2H_6(g)$, в результате которой образуются пары воды и диоксида углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании $1m^3$ этана в пересчете на н.у.

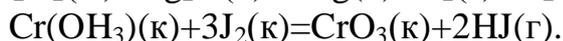
43. При какой температуре начнется реакция: $CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$. Возможна ли она при стандартных условиях.

44. Пользуясь таблицами $\Delta G^0_{обр,298}$ и $S^0_{обр,298}$, определите возможен ли самопроизвольный процесс $Al_2O_3(k)+3SO_3(ж)=Al_2(SO_4)_3(k)$ при 298 К.

45. Пользуясь таблицами $\Delta H^0_{обр,298}$ вычислите ΔH^0_{298} реакции $Zn(NO_3)_2(k)=ZnO(k)+2NO_2(g)+1/2O_2(g)$.

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

47. Пользуясь таблицами $\Delta G^0_{обр,298}$, определите, могут ли происходить реакции:



48. Используя таблицы $\Delta G^0_{обр,298}$ и ΔS^0_{298} , определите приближенное количество энергии, которое выделяется при сгорании 44,81 л диборана B_2H_6 , измеренного при н.у.

49. Какие выводы можно сделать относительно склонности к димеризации $AlCl_3$? $2AlCl_3(g) \rightarrow Al_2Cl_6(g)$, если ΔG^0_{298} образования $AlCl_3(g)$ и $Al_2Cl_6(g)$ соответственно равны $-571,6$ кДж/моль и $1219,2$ кДж/моль.

50. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением: $4NH_3(g) + 3O_2(g) = 2N_2(g) + 6H_2O(ж)$; $\Delta H = 1530,28$ кДж. Вычислите теплоту образования $NH_3(g)$.

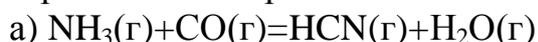
51. По таблицам $\Delta G^0_{обр,298}$ и S^0_{298} , найдите ΔG^0_{298} , ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} для реакции разложения газообразного гидразина N_2H_4 .

52. Сравните термическую устойчивость нитратов калия, свинца и серебра. Напишите уравнения реакций их термического разложения.

53. По таблицам $\Delta G^0_{обр,298}$ и S^0_{298} , рассчитайте, какое количество теплоты выделится при разложении 1 г $AgNO_3$?

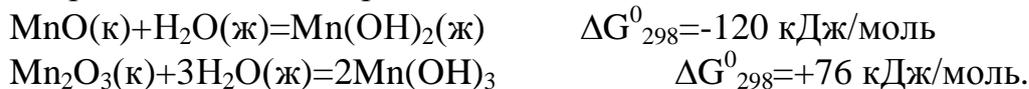
54. При взаимодействии трех молей оксида азота N_2O с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен $-877,76$ кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $N_2O(g)$.

55. Какие из следующих реакций пригодны для синтеза HCN? Рассмотрите реакции как при 298 так и при 1000 К.



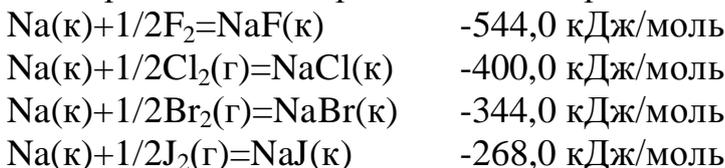
56. Стандартные изобарные потенциалы HCl, HBr, HI в водных растворах равны: -124,0 кДж/моль, -100,0 кДж/моль и -48,0 кДж/моль соответственно. Как изменится устойчивость кислот при переходе вниз по подгруппе?

57. Сравните изобарные потенциалы реакций:



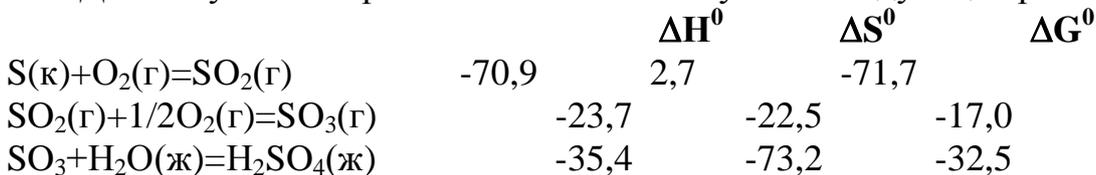
Какой из оксидов MnO или Mn₂O₃ обладает более сильными основными свойствами.

58. Сравним стандартные теплоты реакции:



Какой из галогенидов натрия наиболее устойчив?

59. Для получения серной кислоты используются следующие реакции:



Что Вы можете сказать об энергетической устойчивости SO₂ и SO₃.

60. При комнатной температуре олово может существовать в двух модификациях: серое олово и белое олово. Основываясь на термических характеристиках, данных в таблице

Олово	$\Delta H^0_{\text{обр}}$ кДж/моль	S^0 Дж/моль·К
Sn (белое)	0	60
Sn (серое)	-2	40

Определите, какое олово термически устойчиво при стандартной температуре.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерности протекания во времени. При исследовании химических реакций применяют как методы химической термодинамики, так и методы химической кинетики. Химическая термодинамика позволяет вычислить тепловой эффект данной реакции, а также предсказать, осуществима ли данная реакция и состояние её равновесия, т.е. предел, до которого она может протекать. Но для практики нужно знать не только возможности осуществления данной реакции, но и скорость её протекания. Ответ на этот вопрос даёт химическая кинетика.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где C – молярная концентрация одного из реагирующих веществ. Знак «+» относится к изменению концентрации вещества, образующегося в результате реакции, а знак «-», к изменению концентрации вещества, вступающего в реакцию.

Скорость реакции зависит от многих **факторов**:

1) Природы реагирующих веществ. Так, например, взаимодействие между электролитами, где вещества находятся в ионном виде, протекает практически мгновенно в отличие от взаимодействия молекул с ковалентными связями (органические неполярные растворители);

2) Физического состояния веществ. При изучении скорости химической реакции необходимо различать реакции в гомогенных и гетерогенных системах. *Гомогенными* называют такие однородные системы, между составными частями которых нет каких-либо поверхностей раздела, например, газовые смеси или растворы.

Гетерогенными называют такие разнородные системы, составные части (фазы) которых отделены друг от друга поверхностями раздела. Сами фазы однородны, т.е. гомогенны. Например, жидкости, сосуществующие с парами или кристаллами, несмешивающиеся жидкости, или же жидкости, сосуществующие одновременно с кристаллами и с газами. Таким образом, системы могут состоять из двух, трех и большего числа фаз и реакция протекает на границе раздела фаз.

Скорость гетерогенных реакций зависит от площади поверхности, на которой они протекают. Увеличение площади поверхности твердого вещества путем измельчения приводит к возрастанию скорости реакции.

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{1}{S},$$

где S – площадь границы раздела фаз.

3) Температуры.

Согласно **правилу Вант-Гоффа** (1884 г.) при повышении температуры на 10 градусов скорость гомогенных химических реакций увеличивается в два-четыре раза.

$$v(T_2) = v(T_1) \cdot \gamma^{\left(\frac{T_2 - T_1}{10}\right)},$$

где $v(T_1)$ и $v(T_2)$ - скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно; γ – «гамма» - температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), численное значение которого для большинства реакций лежит в интервале от 2 до 4.

Пример 1. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 °С?

Решение.

Воспользовавшись правилом Вант-Гоффа получим: $v(T_2) / v(T_1) = \gamma^{\left(\frac{T_2 - T_1}{10}\right)} = 2,8^{5,5}$

$\lg V(T_2) / V(T_1) = 5,5 \cdot \lg 2,8 = 2,458$, отсюда

$V(T_2) / V(T_1) = 287$

Ответ: в 287 раз.

4) Концентрации реагирующих веществ.

При постоянной температуре и давлении истинная скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов (Закон действия масс).

Например, для простой реакции: $nA + mB = pC + qD$, скорость по закону действия масс можно выразить следующим образом:

$$v = k [A]^n [B]^m.$$

где $[A]$, $[B]$ – молярные концентрации реагирующих веществ, а коэффициент k называется константой скорости химической реакции, который зависит от природы реагирующих веществ.

Данную формулу можно применять, если в качестве реагирующих веществ выступают идеальные газы или сильно разбавленные растворы. Если в реакции участвуют вещества в твердой фазе, то при записи закона действия масс их не нужно учитывать.

Формулу также нельзя применить к реакциям сумма показателей степеней концентраций которых больше трех. Так как вероятность одновременного столкновения трех и более молекул невелика, такие реакции идут в несколько стадий.

Пример 2. Как изменится скорость реакции: $NO(г.) + O_2(г.) \leftrightarrow NO_2(г.)$, если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза?

Решение. Расставим коэффициенты в уравнении: $2NO(г.) + O_2(г.) \leftrightarrow 2NO_2(г.)$

До изменения объема скорость реакции выражалась уравнением: $v_1 = k[NO]^2[O_2]$.

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возросла в 3 раза. Следовательно, теперь: $v_2 = k(3[NO])^2(3[O_2]) = 27 k [NO]^2[O_2]$.

Сравнивая выражения для v_1 и v_2 видим, что скорость реакции возросла в 27 раз.

Ответ: скорость реакции возросла в 27 раз.

5) Влияние катализаторов. Вводимые в реакционную систему в небольших количествах, катализаторы значительно изменяют скорость реакции и выделяются в конце реакции в химически неизменном состоянии.

Каждая реакция характеризуется энергетическим барьером (который помогает снизить катализатор). Для его преодоления необходима **энергия активации** E_A – некоторая избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным. С ростом температуры число активных молекул быстро увеличивается, что и приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации выражается **уравнением Аррениуса**:

$$k = ZP \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где Z-число столкновений молекул в секунду в единице объёма, T-температура, R-универсальная газовая постоянная, P - вероятность того, что столкновение двух молекул приведёт к образованию нового вещества.

Пример 3. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298 К.

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_{A1} , а с катализатором через E_{A2} ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и k' . Используя уравнение Аррениуса находим:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_{A2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{A1}}{RT}}} = e^{\frac{(E_{A1}-E_{A2})}{RT}} \quad \text{отсюда:}$$

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{(E_{A1} - E_{A2})}{2,3RT} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,4;$$

Ответ: скорость реакции возросла в $\frac{k_2}{k_1} = 2,5 \cdot 10^4$ (25 тысяч раз).

6) Влияние инициаторов. Имеется большая группа химических реакций – окисление молекулярным кислородом, процессы полимеризации и др., которые начинаются в присутствии инициаторов. Инициаторами называют вещества, которые легко распадаются на активные частицы (радикалы, свободные атомы, возбужденные молекулы и др.). В качестве инициаторов используют пары натрия, некоторые перекисные и азосоединения. Реакции, протекающие с участием активных частиц, называются *цепными*.

7) Влияние электромагнитного излучения. Реакции, протекающие под влиянием электромагнитного излучения ультрафиолетового или видимого участка спектра, называются *фотохимическими*. При поглощении кванта света молекулы возбуждаются и становятся реакционноспособными. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, выцветание красок и др.

Большинство химических реакций **обратимы**, то есть протекают одновременно во взаимно противоположных направлениях. Состояние *химического равновесия* сохраняется до тех пор, пока не изменятся внешние условия. В этом случае могут неодинаково измениться скорости прямой и обратной реакции, и произойдет *сдвиг (смещение) равновесия*.

Закономерности, которые наблюдаются при смещении химических равновесий, охватывает **принцип Ле Шателье**:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то в системе усилится реакция (прямая или обратная), течение которой ослабляет влияние этого воздействия.

Следствие 1. При увеличении температуры ускоряются и прямая, и обратная реакции, а равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при уменьшении замедляются и прямая, и обратная реакции, а равновесие смещается в сторону экзотермической реакции.

Следствие 2. Принимая во внимание, что молярные объемы различных газов при одинаковых условиях также одинаковы при увеличении давления в газовых смесях равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газов, а при увеличении давления – в сторону образования большего числа молей газов.

В процессах, протекающих в жидких фазах значительных изменений объемов происходить не может и изменение давления не вызывает значительных смещений равновесий.

Следствие 3. При увеличении концентрации какого либо компонента системы равновесие смещается в сторону расхода этого компонента.

Следствие 4. Участие катализатора приводит к равномерному ускорению как прямой, так и обратной реакции и в связи с этим не оказывает влияния на смещение равновесия.

Химическая реакция $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$ (где n , m , p и q указывают число молекул A , B , C и D) протекает при постоянных давлении и температуре. В ходе реакции число молей исходных веществ A и B уменьшается, а число молей продуктов реакции C и D увеличивается.

Химическое равновесие это состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Применяв закон действия масс для гомогенной системы, зависимость прямой и обратной реакции от концентрации реагирующих веществ определяется выражениями:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} [A]^m [B]^n, \quad v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} [C]^p [D]^q \quad \text{и при } v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}} \text{ получим что}$$
$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K_p.$$

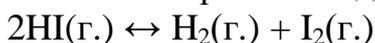
Константа равновесия системы представляет собой отношение констант скорости прямой и обратной реакции или отношение произведения концентрации продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ.

Величина K_p связана с изменением энергии Гиббса следующим уравнением:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{p,T}}{RT}$$

Пример 4. При некоторой температуре константа диссоциации йодоводорода на простые вещества равна $6,25 \cdot 10^{-2}$. Какой процент HI диссоциирует при этой температуре?

Решение. Уравнение диссоциации HI:



Обозначим начальную концентрацию HI через C (моль/л). Если к моменту наступления равновесия из каждой C молей йодоводорода диссоциировало x молей, то при этом, согласно уравнения реакции, образовалось $0,5$ молей водорода и йода соответственно. Таким образом, равновесные концентрации составляют: $[\text{HI}] = (C - x)$ моль/л; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5x$ моль/л

Подставим эти значения в выражение константы равновесия реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$
$$6,25 \cdot 10^{-2} = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(C - x)^2}, \quad x = 0,333$$

если $C = 100\%$, то $x = 33,3\%$

Ответ: 33,3%

Пример 5. В каком направлении сместится равновесие в системах: а) $\text{CO}(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{COCl}_2(\text{г.})$; б) $2\text{HI}(\text{г.}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.})$, если при неизменной температуре увеличить давление газовой смеси.

Решение. а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызовет смещение равновесия в сторону прямой реакции.

б) Протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов, и изменение давления не вызовет смещение равновесия в системе.

Пример 6. Используя справочные данные, найти значение температуры, при которой константа равновесия реакции образования водяного газа: $\text{C}(\text{графит}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ равна единице.

Решение. Из уравнения $\ln K_{\text{равн}} = -\Delta G_{p,T} / (R \cdot T)$ следует, что при $K_{\text{равн}} = 1$ стандартная энергия Гиббса химической реакции равна нулю. Тогда из соотношения $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ вытекает, что $T = \Delta H_T^0 / \Delta S_T^0$. Воспользовавшись табличными данными находим, что $\Delta H = 131,3$ кДж, а $\Delta S = 0,1336$ кДж/К, отсюда $T = 131,3 / 0,1336 = 983$ К.

Ответ: 983 К.

Контрольные вопросы

61. Во сколько раз изменится скорость реакции: $2A(г.) + B(г.) \rightarrow A_2B(г.)$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 4 раза? В каком направлении сместится равновесие данной реакции с повышением давления?
62. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества В в системе: $2A(г.) + B_2(г.) \rightarrow 2AB(г.)$, чтобы при уменьшении концентрации вещества А в 4 раза скорость реакции не изменилась?
63. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры систем: $COCl_2 \leftrightarrow CO + Cl_2$, $\Delta H = -113$ кДж; $2CO = CO_2 + C$, $\Delta H = -171$ кДж и $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$, $\Delta H = 192$ кДж?
64. В 2 сосуда одной и той же вместимости помещены: в первый – 1 моль газа А и 2 моля газа В, во второй – 2 моля газа А и 1 моль газа В при одинаковой температуре. Будет ли различаться скорость реакции между газами А и В в этих сосудах, если скорость реакции выражается: а) уравнением $U_1 = k_1[A][B]$; б) уравнением $U_2 = k_2[A]^2[B]$?
65. Через некоторое время после начала реакции: $A(г.) + B(г.) \rightarrow 2C(г.) + D(г.)$ концентрации веществ составляли: $[A]=0,03$ моль/л; $[B]=0,01$ моль/л; $[C]=0,008$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В? В каком направлении сместится равновесие данной реакции с повышением давления?
66. Как изменится скорость реакции: $NO(г.) + O_2(г.) \rightarrow NO_2(г.)$, если а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; в) повысить концентрацию NO в 3 раза?
67. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции увеличивается в 15,6 раза?
68. Вычислите, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при увеличении температуры на 40 °С, если температурный коэффициент этой реакции равен 3.
69. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 25 градусов.
70. Некоторая реакция при температуре 25 °С завершается за два часа. Через какое время закончится эта реакция при температуре 75 °С, если ее температурный коэффициент равен двум.
71. В системе: $A(г.) + 2B(г.) \rightarrow C(г.)$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.
72. Рассчитайте константу равновесия реакции: $SO_3(г.) \leftrightarrow SO_2(г.) + O_2(г.)$, пользуясь справочными данными ΔG .
73. Реакция восстановления диоксида углерода углем выражается уравнением: $CO_{2(г.)} + C_{(тв.)} = 2CO_{(г.)}$, $\Delta H = -172,6$ кДж. В какую сторону сместится равновесие в системе при повышении температуры; нарушится ли равновесие при увеличении давления? Вывод сделайте на основании принципа Ле Шателье и

- подтвердите расчётом скоростей прямой и обратной реакций. (Давление увеличивается в 2 раза). Изменится ли константа равновесия
74. Во сколько раз следует увеличить давление газовой смеси, чтобы скорость образования АВ по реакции $2A + B \rightleftharpoons 2AB$ возросла в 1000 раз?
75. Константа равновесия реакции: $FeO(к.) + CO(г.) \rightleftharpoons Fe(к.) + CO_2(г.)$ при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации СО и CO_2 , если начальные концентрации составляли соответственно 0,05 и 0,01 моль/л.
76. Вычислите равновесные концентрации водорода и йода, если известно, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI – 0,03 моль/л. Вычислите константу равновесия.
77. В какую сторону сместится равновесие в системе $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H = -92,4$ кДж при понижении давления? Ответ дайте на основании принципа Ле Шателье и подтвердите расчетом скоростей прямой и обратной реакцией при условии, что давление понизилось в 3 раза. Как повлияет понижение температуры на равновесие системы? Напишите выражение для константы равновесия.
78. Химическое равновесие реакции разложения оксида азота (IV) до оксида азота (II) и кислорода установилось при следующих концентрациях: $[NO_2] = 0,06$ моль/л, $[NO] = 0,24$ моль/л и $[O_2] = 0,12$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия данной реакции и исходную концентрация оксида азота (IV).
79. Реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению: $PCl_5(г.) \rightleftharpoons PCl_3(г.) + Cl_2(г.)$; $\Delta H = 92,6$ кДж. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации веществ, чтобы сместить равновесие влево? Напишите выражение для константы равновесия системы. В каком случае она будет изменяться? Почему?
80. Найдите константу равновесия реакции: $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия диссоциировало 50% молекул N_2O_4 .
81. В каком направлении сместятся равновесие: $H_2(г.) + O_2(г.) \rightleftharpoons H_2O(г.)$, $\Delta H^0 = -483,6$ кДж а) при повышении давления; б) при повышении температуры. Ответ обоснуйте.
82. В каком направлении сместятся равновесие $CO(г.) + O_2(г.) \rightleftharpoons CO_2(г.)$, $\Delta H^0 = -556$ кДж а) при понижении температуры; б) при повышении давления. Ответ обоснуйте.
83. В каком направлении сместятся равновесие $N_2(г.) + O_2(г.) \rightleftharpoons NO(г.)$, $\Delta H^0 = 180$ кДж а) при понижении температуры; б) при повышении давления. Ответ обоснуйте.
84. Пользуясь табличными данными, вычислите константы равновесия следующей реакции: $CO(г.) + H_2O(г.) \rightleftharpoons CO_2(г.) + H_2(г.)$ при 298 К и при 1000 К.
85. Найдите температуру, при которой константа равновесия реакции $HCl(г.) + O_2(г.) \rightleftharpoons H_2O(г.) + Cl_2(г.)$ равна единице.
86. При температуре 20 °С реакция протекает за 3 мин. За какое время пройдет эта реакция при 100 °С, если температурный коэффициент равен 2?

87. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если её энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль?
88. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 300 К, если её энергию активации увеличить на 15 кДж/моль?
89. Энергия активации реакции в отсутствие катализатора равна 95 кДж/моль, а с катализатором – 80 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 310 К.
90. Энергия активации реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а с катализатором – 66 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 290 К.

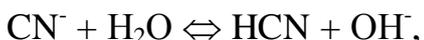
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением рН среды, называется гидролизом.

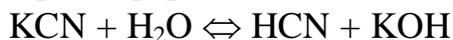
Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN, б) Na₂CO₃, в) ZnSO₄. Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение:

а) Цианид калия KCN - соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного основания KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K⁺ и анионы CN⁻. Катионы K⁺ не могут связывать ионы OH⁻ воды, так как KOH — сильный электролит. Анионы CN⁻ связывают ионы H⁺ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN. Соль гидролизуется, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме:



В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH⁻, поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию (рН>7).

б) Карбонат натрия Na₂CO₃ - соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы CO₃²⁻, связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO₃⁻, а не молекулы H₂CO₃, так как ионы HCO₃⁻ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H₂CO₃. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме



В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат цинка ZnSO_4 - соль слабого многоосновного основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае Zn^{2+} связывают гидроксидные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$,
или в молекулярной форме



В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислотную реакцию ($\text{pH} < 7$).

Общая жесткость воды выражается суммой миллиграмм - эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (иногда Fe^{2+}), содержащихся в 1 л воды (мг-экв/л). Один миллиграмм-эквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг Mg^{2+} .

Пример 2. Определение общей жесткости воды по количеству содержащихся в воде солей. Рассчитайте общую жесткость воды (в мг-экв/л), если в 0,25 л воды содержится 16,20 мг гидрокарбоната кальция, 2,92 мг гидрокарбоната магния, 11,10 мг хлорида кальция и 9,50 мг хлорида магния.

Решение. Общая жесткость данного образца воды равна сумме временной и постоянной жесткости и обуславливается содержанием в ней солей, придающих ей жесткость.

Определяем эквивалентные массы солей обуславливающих жесткость воды (расчет эквивалентных масс через молекулярные массы M (используя таблицу Менделеева)):

$$\text{для } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \quad \text{Э} = M/2 = (40 + (1 + 12 + 16 \cdot 3) \cdot 2) / 2 = 162,11 / 2 = 81,05 \text{ г/моль};$$

$$\text{для } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \quad \text{Э} = M/2 = 146,34 / 2 = 73,17 \text{ г/моль};$$

$$\text{для } \text{CaCl}_2 \quad \text{Э} = M/2 = 110,99 / 2 = 55,49 \text{ г/моль};$$

$$\text{для } \text{MgCl}_2 \quad \text{Э} = M/2 = 95,21 / 2 = 47,60 \text{ г/моль}.$$

Жесткость воды J выражается в миллиграмм-эквивалентах двухзарядных катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и других или соответствующих им солей, содержащихся в 1 л воды:

$$J = \frac{m_1}{V \cdot \text{Э}_1} + \frac{m_2}{V \cdot \text{Э}_2} + \frac{m_3}{V \cdot \text{Э}_3} + \dots,$$

где m_1 , m_2 , m_3 – содержание в воде двухзарядных катионов металлов (или соответствующих им солей), мг; Э_1 , Э_2 , Э_3 – эквиваленты катионов металлов (или соответствующих им солей); V – объем воды, л.

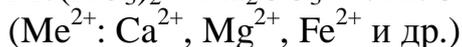
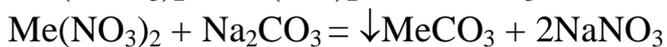
$$J_{\text{общ}} = \frac{16,2}{81,05 \cdot 0,25} + \frac{2,92}{73,17 \cdot 0,25} + \frac{11,10}{55,49 \cdot 0,25} + \frac{9,5}{47,60 \cdot 9,25} = 0,80 + 0,16 + 0,80 + 0,80 = 2,56 \text{ мг-экв/л.}$$

Пример 3. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1 м^3 воды, если ее жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 мг-экв/л ?

Решение. Молярная масса CaSO_4 $136,14 \text{ г/моль}$; эквивалентная масса равна $136,14/2=68,07 \text{ г/моль}$. В 1 м^3 воды жесткостью 4 мг-экв/л содержится $4 \cdot 1000 = 4000 \text{ мг-экв}$, или $4000 \cdot 68,07 = 272280 \text{ мг} = 272,280 \text{ г CaSO}_4$.

Пример 4. Определение временной и постоянной жесткости воды по количеству реагентов, необходимых для устранения жесткости. Для устранения общей жесткости по известково-содовому методу к 50 л воды добавлено $7,4 \text{ г Ca(OH)}_2$ и $5,3 \text{ г Na}_2\text{CO}_3$. Рассчитайте временную и постоянную жесткость воды.

Решение. Добавление к воде Ca(OH)_2 может устранить временную жесткость, а добавление Na_2CO_3 – постоянную жесткость. При добавлении этих реагентов к воде происходят следующие химические реакции:



Временная жесткость воды $J_{\text{вр}}$ измеряется числом миллиграмм-эквивалентов гидроксида кальция, участвующего в реакции, а постоянная жесткость $J_{\text{пост}}$ – числом миллиграмм-эквивалентов карбоната натрия:

$$J_{\text{вр}} = m_{\text{Ca(OH)}_2} / (\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} V); \quad J_{\text{пост}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / (\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V);$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = M/2 = 74,09/2 = 37,04 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M/2 = 106,00/2 = 53,00 \text{ г/моль};$$

$$J_{\text{вр}} = 7400 / (37,04 \cdot 50) = 4 \text{ мг-экв/л};$$

$$J_{\text{пост}} = 5300 / (53,00 \cdot 50) = 2 \text{ мг-экв/л.}$$

Общая жесткость воды равна

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}} = 4 + 2 = 6 \text{ мг-экв/л (вода средней жесткости).}$$

Контрольные вопросы.

91. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества:
а) HCl , б) NaOH , в) $\text{Cu(NO}_3)_2$, г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.
92. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества:
а) H_2SO_4 , б) KOH , в) Na_2SO_3 , г) ZnSO_4 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.
93. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: FeCl_3 или FeCl_2 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

94. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
95. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: MgCl_2 или ZnCl_2 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
96. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
97. К раствору FeCl_3 , добавили следующие вещества: а) HCl , б) KOH , в) ZnCl_2 , г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.
98. По формулам солей CsNO_3 , BiCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ предскажите реакцию среды этих растворов (рН). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза BiCl_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
99. Присутствие каких солей обуславливает жесткость природной воды? Как можно устранить карбонатную и некарбонатную жесткость воды? Рассчитайте сколько граммов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в 1 м^3 воды, жесткость которой равна 3 мг-экв/л.
100. Определите карбонатную жесткость воды, в 1л которой содержится по 100 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.
101. Сколько гашеной извести необходимо прибавить к 1 м^3 воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 7,2 мг-экв/л?
102. Устранение временной жесткости 100 л воды, вызванной присутствием $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, потребовало 4 г NaOH . Составить уравнение реакции и рассчитать, чему равна жесткость воды.
103. Определите жесткость воды, в литре которой содержится 0,324 г гидрокарбоната кальция. Сколько граммов соды нужно прибавить к 2 м^3 этой воды для устранения ее жесткости?
104. В чем сущность ионитного способа устранения жесткости воды? Рассчитайте жесткость воды, содержащей в 1 л 0,005 моля гидрокарбоната кальция.
105. Какие химические реакции пройдут при кипячении жесткой воды, содержащей гидрокарбонат кальция и при прибавлении к ней: а) соды, б) гидроксида натрия? Вычислите жесткость воды, если для ее устранения необходимо было к 50 л воды прибавить 10,8 г безводной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
106. Жесткая вода содержит в литре 50 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 15 мг CaSO_4 . Сколько граммов карбоната натрия потребуется для устранения жесткости 1 м^3 этой воды?
107. Некарбонатная жесткость воды равна 3,18 мг-экв/л. Какую массу Na_3PO_4 нужно добавить, чтобы умягчить 1 м^3 воды?
108. Вычислите жесткость воды, если в литре воды содержится 202,5 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 285 мг MgCl_2 .

109. Определить, чему равна жесткость воды, в 1 л которой содержится 240 мг $MgSO_4$. Сколько граммов соды потребуется прибавить к 100 л этой воды для устранения жесткости?
110. Рассчитайте, сколько должна весить накипь, выпавшая при выпаривании 100 л воды, если жесткость обусловлена только присутствием гидрокарбоната кальция и равна 5 мг-экв/л?

Способы выражения концентраций

Процентная концентрация (%) – показывает количество растворенного вещества (г), содержащегося в 100г раствора (выражается в процентах).

Молярная концентрация (**M**) – показывает количество молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Моляльная концентрация (**m**) - показывает количество молей вещества, растворенного в 1 л растворителя (H_2O).

Нормальная концентрация (**n**) – количество эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Мольная доля (N_i) – это отношение количества молей одного компонента к сумме молей всех компонентов, находящихся в растворе.

Пример. К 1л 10%-ного раствора КОН (пл.1,092г/см³) прибавили 0,5л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045г/см³). Объем смеси довели до 2л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

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

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

111. Дайте определение эквивалента. Вычислите эквивалент элемента, если 1,5 г этого элемента вытеснили 1381,6 мл H_2 . Какой это элемент?

112. Сформулируйте закон эквивалентов. Определите эквивалентную массу металла, если при растворении 0,1094 г металла в кислоте выделилось 100,8 см³ водорода (н.у.).

113. Какие способы выражения содержания компонентов в растворе являются безразмерными? В 150 г воды растворено 14 г вещества. Вычислить процентную концентрацию раствора.

114. Вычислить процентную и молярную концентрации раствора H_2SO_4 , полученного при растворении 22 г кислоты в 378 мл H_2O , если плотность его равна 1,045 г/см³.

115. Перечислите объемные концентрации растворов. Определите массу Na_3PO_4 , необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией $1,34 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

116. Определите массу NaOH, необходимую для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,15.

117. Определите массу FeCl₃, необходимую для приготовления 0,5 М раствора.

118. Определите объем воды, который необходимо добавить к 200 мл раствора HCl с молярной концентрацией 5 моль/л, чтобы получить раствор с концентрацией 3,2 моль/л.

119. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см³ раствора AgNO₃, потребовалось 50 см³ 0,2 н раствора HCl. Какова нормальность раствора AgNO₃? Какая масса AgCl выпала в осадок? .

120. Вычислите эквивалентную концентрацию 16% раствора хлорида алюминия плотностью 1,149 г/см³.

121. Определить объем раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией 5 моль/л, необходимый для приготовления 300 мл раствора с концентрацией эквивалентов 0,2н.

122. Определите, какой объем 2М раствора Cu(NO₃)₂ необходим для приготовления 180мл раствора концентрацией эквивалентов 0,2н.

123. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

124. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/см³ потребуется для приготовления 3 л 0,4н раствора?

125. Какая масса HNO₃ содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 см³ 0,4н раствора NaOH?

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Пример 1. Произведение растворимости PbSO₄ равно $2,3 \cdot 10^{-8}$. Вычислить: а) концентрацию ионов Pb²⁺ и SO₄²⁻; б) растворимость соли (% по массе и моль/л).

Решение. Уравнение диссоциации $PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$

$$PP_{PbSO} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора PbSO₄ через X. Так как растворившаяся часть соли диссоциирована нацело, то $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = X$. Подставим X в последнее равенство: $2,3 \cdot 10^{-8} = X^2$, откуда $X = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Следовательно, $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворимость соли также равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Найдем процентную (по массе) концентрацию раствора, принимая плотность разбавленного раствора равной единице (молекулярная масса PbSO₄ равна 303 у.е.):

в 1000г раствора содержится $1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303$ г

в 100 г ----- X г

$$1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 100$$

$$X = \text{-----} = 4,5 \cdot 10^{-3} \% = 0,0045\%$$

1000

Пример 2. Растворимость фосфата серебра Ag_3PO_4 в воде при температуре 20°C равна $6,15 \cdot 10^{-3}$ г/л. Определить произведение растворимости.

Решение. Молярная масса $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 418,58$ г/моль. Следовательно, раствор содержит:

$$\frac{6,15 \cdot 10^{-3}}{418,58} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Эта величина называется молярной растворимостью. При диссоциации Ag_3PO_4 образуется три иона Ag^+ и один ион (PO_4^{3-}), поэтому концентрации ионов в растворе соответственно равны: $[\text{PO}_4]^{3-} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л

$$[\text{Ag}]^+ = 31,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Произведение растворимости Ag_3PO_4 равно:

$$\text{Pr } \text{Ag}_3\text{PO}_4 = [\text{Ag}^+]^3 + [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1,6 \cdot 10^{-5}) = 1,77 \cdot 10^{-18}$$

Пример 3. Произведение растворимости MgS при температуре 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок сульфида магния при смешении равных объемов $0,004\text{н}$ раствора нитрата магния и $0,0006\text{н}$ раствора сульфида натрия? Степени диссоциации этих электролитов принять за 1.

Решение. При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в два раза больше объема каждого из взятых растворов, следовательно концентрация растворенных веществ уменьшилась вдвое, т.е.

$$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 0,004/2 = 0,002\text{н}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] = 0,0006/2 = 0,0003\text{н}$$

Для определения концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} необходимо выразить концентрации растворов в моль/л, т.е.

$$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 0,002\text{н} = 0,001\text{М};$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] = 0,0003\text{н} = 0,00015\text{М};$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{Отсюда, произведение концентраций ионов в растворе } [\text{Mg}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

Эта величина больше произведения растворимости, следовательно осадок образуется.

126. Растворимость BaCO_3 равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости карбоната бария.

127. Произведение растворимости PbI_2 равно $8,7 \cdot 10^{-6}$. Вычислить концентрацию ионов Pb^{2+} и ионов I^- в насыщенном растворе иодида свинца.

128. Растворимость AgI равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости AgI

129. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равна $1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

130. В 2 л воды при температуре 25°C растворяется $2,2 \cdot 10^{-4}$ г бромида серебра. Вычислите произведение растворимости AgBr .

131. Растворимость сульфата бария в воде равна $2,45 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислите произведение растворимости $BaSO_4$.

132. Растворимость $CaCO_3$ при $18^\circ C$ равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости $CaCO_3$.

133. Растворимость $PbBr_2$ при $18^\circ C$ равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости $PbBr_2$.

134. Растворимость $BaCO_3$ равна $8,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите концентрации ионов $[Ba^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$ (моль/л), а также произведение растворимости $BaCO_3$.

135. Произведение растворимости $PbSO_4$ равно $2,3 \cdot 10^{-8}$. Сколько литров воды потребуется для растворения 1 г $PbSO_4$?

136. Произведение растворимости $CaSO_4$ равно $6,0 \cdot 10^{-5}$. Выпадает ли осадок $CaSO_4$, если смешать равные объемы 0,2 н растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4 .

137. Произведение растворимости $CaCO_3$ равно $4,8 \cdot 10^{-9}$. Выпадает ли осадок, если смешать равные объемы 0,001 М растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 ?

138. Произведение растворимости $AgCl$ равно $1,6 \cdot 10^{-10}$. Выпадает ли осадок, если смешать 20 мл 0,01 н раствора KCl с 6 мл 0,01 н раствора $AgNO_3$.

139. Произведение растворимости $Ag_2Cr_2O_7$ равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов 0,01 н растворов $AgNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$.

140. В 6 литрах насыщенного раствора $PbSO_4$ содержится 0,186 г иона свинца (II). Вычислить произведение растворимости.

141. Произведение растворимости сульфата цинка $Zn = 2,3 \cdot 10^{-8}$. Образуется ли осадок, если к 0,1 М раствору Na_2SO_4 прибавить равный объем 0,1 н раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$?

142. Произведение растворимости MgF_2 равно $7,0 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость этой соли в молях на литр и в граммах на литр. 130. Вычислите произведение растворимости карбоната стронция, если в 5 л насыщенного раствора содержится 0,05 г этой соли.

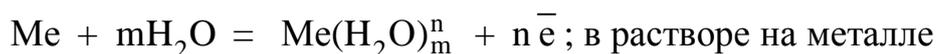
143. Сколько воды потребуется для растворения 1 г $BaCO_3$, произведение растворимости которого равно $1,9 \cdot 10^{-9}$?

144. Растворимость $AgCl$ в воде при $25^\circ C$ равна $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости хлорида серебра при этой температуре и его растворимость в граммах на литр.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

При решении данного раздела см. в Приложении табл.3 «Стандартные электродные потенциалы (φ^0) некоторых металлов (ряд напряжений)»

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



где n - число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл-жидкость возникает **двойной электрический слой**, характеризующийся определенным скачком потенциала – **электродным потенциалом**. Абсолютное значение электродных потенциалов измерить не удается. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях – так называемые стандартные электродные потенциалы (φ^0).

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

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (φ^0), получаем так называемый **ряд напряжений**.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение φ^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряются в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^0 < 0$, так как $\Delta G^0 = -nFE$, где n - число электронов, принимающих участие в процессе; F – число Фарадея; E – ЭДС гальванического элемента. Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (см. табл.3). Изменится ли это соотношение, если изменить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта – в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение: электродный потенциал металла (φ) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста при стандартных условиях $T=298\text{K}$ и $P=1 \text{ атм}$):

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

где φ^0 – стандартный электродный потенциал; n - число электронов, принимающих участие в процессе; C – концентрация (при точных вычислениях

- активность a_{Me}) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л; φ^0 для никеля и кобальта соответственно равны $-0,250$ и $-0,277$ В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

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

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

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

Пример2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен $-2,363$ В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

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

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

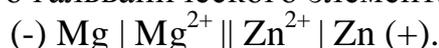
$$-0,04 = 0,0295 \lg C,$$

$$\lg C = -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559 = \bar{2},6441,$$

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

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

Решение. Схема данного гальванического элемента



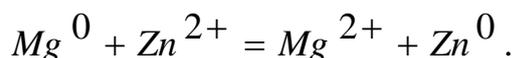
Вертикальной линией обозначается поверхность раздела между металлом и раствором, а двумя – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал ($-2,363$ В) и является **анодом**, на котором протекает окислительный процесс:



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



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



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

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

Контрольные вопросы

145. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$, в котором при 298К установилось равновесие. Цинковый и серебряный электроды опущены в растворы их солей с активной концентрацией их ионов 1 моль/л. Напишите для данного гальванического элемента электронные уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде. Составьте схему.

146. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод в 0,01 М растворе сульфата никеля.

147. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $\text{Mg} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}$; $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л. Напишите электронные уравнения электронных процессов.

148. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298К установилось равновесие: $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}$; $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л, $a_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Напишите электронные уравнения электродных процессов.

149. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298К установилось равновесие: $\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}$, при $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-3}$ моль/л. Напишите электронные уравнения электродных процессов.

150. Составьте схему элемента при $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-1}$ моль/л у одного электрода и $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-4}$ моль/л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, а какой катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

151. Составьте схему элемента при $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л у одного электрода и $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}$ моль/л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, а какой катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

152. Определите активность ионов Cu^{2+} в растворе, в котором установилось равновесие: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, если при 298 К ЭДС элемента равна 1,16 В и $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Напишите уравнения электродных процессов.

153. При какой активности ионов Pb^{2+} равновесный потенциал свинцового электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу никелевого электрода?

154. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из

алюминиевых электродов, опущенных: первый в 0,01 М, второй - в 0,1 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

155. Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} . Определите концентрацию ионов Cr^{3+} , если ЭДС этого гальванического элемента равна 0.

156. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и цинкового электрода, погруженного в раствор ZnSO_4 , в котором концентрация ионов $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при работе этого элемента.

157. При какой концентрации ионов алюминия значение потенциала алюминиевого электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода. Составьте схему гальванического элемента и уравнения электродных процессов.

158. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов, вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $\text{Cd}^{2+} = 0,1$ моль/л, а $\text{Cu}^{2+} = 0,01$ моль/л.

159. Никелевый и кобальтовый электроды опущены соответственно в растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов, чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми? Составьте схему гальванического элемента и уравнения электродных процессов.

160. Гальванический элемент составлен из стандартного водородного электрода и медного электрода, погруженного в раствор своей соли с концентрацией $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ моль/л. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС этого гальванического элемента.

161. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин свинца и цинка, погруженных в растворы солей. Напишите электронные уравнения электродных процессов. Какой концентрации надо взять ионы цинка (в моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$ моль/л.

162. При какой концентрации ионов свинца значение потенциала свинцового электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода. Составьте схему гальванического элемента и уравнения электродных процессов

163. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, погруженных в растворы своих солей с концентрацией 0,1 моль/л.

164. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водорода и магниевый электрода, погруженного в раствор MgCl_2 , в котором $[\text{Mg}^{2+}] = 0,001$ моль/л. Составьте электронные уравнения электродных процессов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Пример 1. Какая масса меди выделяется на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока 4А, если выход по току равен 100%? Приведите схему электролиза раствора сульфата меди.

Решение. Согласно законам Фарадея

$$m = \frac{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F} \cdot B_i, \quad (1)$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса вещества; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея, равное 96500 Кл; B_i – выход по току, % . эквивалентная масса меди в CuSO_4 равна:

$$m_{\text{э}}(\text{Cu}) = \frac{A}{B} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г/моль},$$

где A – атомная масса меди, B – валентность меди.

Подставив в формулу (1) значения $m_{\text{э}}=31,77$ г/моль, $I = 4$ А, $t = 3600$ с, $B_i=1$, получим

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} \cdot 1 = 4,74 \text{ г}.$$

Схема электролиза раствора сульфата меди:

Катодный процесс:	К: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$
Анодный процесс:	А: $2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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

Решение. Из формулы (1) $m_{\text{э}} = \frac{11,742 \cdot 96500}{3880} = 29,35 \text{ г/моль}$, где

$I \cdot t = Q$ -количество электричества, Кл.

Пример 3. Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора K_2SO_4 , Чему равна сила тока при электролизе раствора в течении 1 ч 40 мин 25 с , если на катоде выделилось 1,4 л водорода?

Решение. Преобразуем формулу (1) $I = \frac{mF}{m_{\text{э}}t}$, так как дан объем

водорода, то отношение $\frac{m}{m_{\text{э}}}$ заменяем отношением $\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}$, где V_{H_2} -объем

водорода, л; $V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль эквивалентный объем водорода, $t = 6025$ с (1 ч 40 мин 25 с = 6025 с). Тогда:

$$I = \frac{V_{H_2} F}{V_{\text{Э}(H_2)} t} = \frac{1,4 \cdot 96500}{11,2 \cdot 6025} = 2 \text{ A}$$

В водном растворе сульфата калия протекают реакции диссоциации по уравнениям: $H_2O = H^+ + OH^-$ и $K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$

Схема электролиза раствора сульфата калия:

Катодный процесс:	К: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2^0$
Анодный процесс:	А: $2OH^- - 2\bar{e} = \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

На аноде выделяется кислород, так как ион SO_4^{2-} в этих условиях не окисляется. На катоде выделяется водород, так как стандартный потенциал калия (щелочной металл) более отрицателен, чем потенциал водородного электрода (см. в Приложении табл.3 «Стандартные электродные потенциалы (φ^0) некоторых металлов (ряд напряжений)» и в водных растворах разряд этих ионов на катоде не происходит.

Контрольные вопросы.

165. Определите массу хрома, которая выделится на катоде при электролизе сульфата хрома в течение 3-х часов при токе 13,4 А, если выход хрома по току равен 50%. Приведите схему электролиза раствора сульфата хрома.

166. Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата цинка: а) с графитовым анодом; б) с цинковым анодом. Как изменится концентрация ионов цинка в растворе в обоих случаях, если через раствор пропустить ток силой 26,8 А в течение 1 часа. Выход по току на катоде цинка 50%, на аноде - 100%.

167. При пропускании тока, силой 2 А в течение 1 часа 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделился металл массой 2,94 г. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100%, и что это за металл. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

168. При пропускании тока, силой 2 А в течение 1 часа 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделился металл массой 2,94 г. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100%, и что это за металл. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

169. При электролизе сульфата натрия получили при н. у. H_2 объемом 448 л. Напишите уравнение реакций, протекающих на нерастворимых аноде и катоде и рассчитайте, сколько времени протекал электролиз, если ток был 100 А.

170. При электролизе раствора сульфата меди на аноде выделился кислород объемом 560 мл, измеренный при н. у. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Приведите схему электролиза.

171. Электролиз раствора сульфата цинка проводили с нерастворимым анодом в течении 6,7 часов, в результате чего выделился кислород объемом 5,6 л, измеренный при н. у. Вычислите ток и массу осажденного цинка при выходе его по току 70%. Приведите схему электролиза.

172. Напишите уравнение реакций, протекающих на нерастворимых электродах при электролизе водного раствора КОН. Какие вещества и в каком объеме можно получить при н. у., если пропустить ток 13,4 А в течении 2-х часов.

173. Напишите уравнение реакций, протекающих на графитовых электродах при электролизе: а) расплава $MgCl_2$, б) раствора $MgCl_2$. Сколько времени необходимо вести электролиз при токе 2 А, чтобы на катоде выделилось вещество массой 2,43 г (для реакций а) и б)).

174. Через раствор $PbSO_4$ пропущено 2 F электричества. Как изменится количество Pb^{2+} в растворе, если электроды: а) графитовые, б) свинцовые. Выход по току свинца составляет на катоде 50%, на аноде - 100%.

175. Найти эквиваленты олова, зная, что при токе, силой 2,5 А из раствора $SnCl_2$ за 30 минут выделяется 2,77 г олова. Написать схему электролиза раствора $SnCl_2$.

176. При электролизе водного раствора $Cr_2(SO_4)_3$ током, силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течении какого времени проводили электролиз? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе.

177. Сколько времени пропускали ток силой 8 А через раствор сульфата никеля, если масса никелевого анода стала на 0,8805 г меньше? (Написать схему электролиза сульфата никеля).

178. Составьте уравнения реакций происходящих при электролизе: а) раствора $NaBr$; б) расплава $NaBr$. Рассчитайте массу веществ, которые выделяются на электродах при прохождении 3,2 А.ч электричества.

179. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора нитрата меди: а) с графитовым анодом, б) с медным анодом. Рассчитайте массу веществ, выделившихся на электродах в случаях а и б при нахождении 6А в течении 2-х часов.

180. При электролизе водного раствора сульфата хрома (III) током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводили электролиз, если выход по току составляет 50%. Составьте схему электролиза соли.

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

182. В какой последовательности выделяются на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} . Составьте схему электродных процессов при электролизе водного раствора $NiSO_4$. Сколько граммов никеля выделится на катоде, если на процесс затрачено 13,4 А.ч. Выход по току никеля составляет 80%.

183. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили с нерастворимыми электродами при токе 2,68А в течении 1 часа. Составьте уравнения процессов,

происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся при н.у. на электродах веществ.

184. Рассчитайте выход по току кадмия, если при электролизе раствора CdCl_2 в течении 1 часа на катоде выделился кадмий массой 5,62 г, а ток был равен 5,36А. Приведите схему электролиза CdCl_2 .

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

При решении данного раздела см. табл.3 в Приложении «Стандартные электродные потенциалы (φ^0) некоторых металлов (ряд напряжений)»

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

1) *анодный – окисление металла:* $\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{2+}$.

2) *катодный – восстановление ионов водорода (кислая среда):*

$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$, или *молекул кислорода, растворенного в воде (нейтральная*

среда): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$.

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

Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворе. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

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

Анодный процесс:	А: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$
Катодный процесс:	К: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$
а) в кислой среде	
б) в нейтральной среде	К: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$

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

Контрольные вопросы.

185. Две цинковые пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. Какая из этих пластинок быстрее подвергается коррозии? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок.

186. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары Mg - Pb.

187. Составьте электронные уравнения коррозии железа, покрытого цинком, и железа, покрытого свинцом в кислой среде и во влажном воздухе.

188. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии Al - Pb.

189. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии никеля, покрытого медью при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте.

190. Какие процессы возможны при контакте железа с раствором соляной кислоты. Какие методы защиты железа от коррозии можно рекомендовать в этом случае. Напишите уравнения процессов.

191. В раствор соляной кислоты поместили две алюминиевых пластинки, одна из которых частично покрыта медью. В каком случае процесс коррозии алюминия происходит интенсивнее. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Ответ мотивируйте.

192. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили две цинковых пластинки, одна из которых частично покрыта медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

193. В чем сущность катодной защиты металлов от коррозии. Приведите пример катодной защиты железа от подземной коррозии с растворимым и нерастворимым анодом. Составьте уравнение анодного и катодного процессов для этих случаев.

194. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие? Анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях.

195. Какое покрытие металла называется анодным, а какое катодным. Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и в сильно кислой среде. Напишите уравнения процессов, протекающих при коррозии луженого железа.

196. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии. Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнение анодного и катодного процессов.

197. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составьте уравнение анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

198. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении целостности покрытия. Составьте уравнение анодного и катодного процессов.

199. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары Mg - Ni.

200. Составьте электронные уравнения коррозии железа, покрытого магнием, и железа, покрытого свинцом в кислой среде и во влажном воздухе.

201. Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары Al – Ni

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

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

204. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии сплава Sn-Zn в кислой среде и во влажном воздухе.

ПОЛИМЕРЫ

205. Составьте уравнение реакции полимеризации пропилена и изобутилена.

Вычислите степень полимеризации, если сополимер имеет молекулярную массу 160000.

206. Рассчитать молекулярную массу поливинилхлорида, если степень полимеризации равна 300. Напишите уравнение реакции полимеризации винилхлорида.

207. Сколько по объему (н.у.) этилена потребуется для получения 5,6 кг полиэтилена? Чему равен молекулярный вес (средний) полимера, если степень полимеризации равна 100? Напишите схему получения полиэтилена.

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

209. Какие углеводороды называются диеновыми. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов. Составьте схему полимеризации дивинила.

210. Как называют углеводороды, представители которого является изопрен. Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

211. Какие соединения называются элементоорганическими и кремнийорганическими? Укажите важнейшие их физико - химические свойства области их применения.

212. Какие полимеры называются термопластичными и термореактивными. Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое.

213. Напишите структурную формулу метаакислоты. Какое соединение получится при взаимодействии ее с метиловым спиртом. Приведите схему полимеризации образующего продукта и укажите области его использования.

214. Составьте схему сополимеризации стирола и бутадиена. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он используется?

215. Составьте схему полимеризации тетрафторэтилена $CF_2 = CF_2$. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он используется?

216. Основные способы получения полимеров из мономеров. Приведите примеры.

217. Старение полимеров. Какие факторы влияют на ускорение старения полимерных материалов. Методы замедления старения.

218. Электрические свойства полимеров.

219. Рассчитать молекулярную массу полиацетилена, если степень полимеризации равна 200. Напишите уравнение реакции полимеризации полиацетилена и какими свойствами он обладает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для технических направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин; Мин.образов. РФ. - 2-е изд., исправленное и дополненное - М.: Высшая школа, 2007.
2. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для технических направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин; Мин.образов. РФ. - 11-е изд., стереотипное. - М.: Высшая школа, 2009.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник.- М.: Высшая школа, 2009.
4. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие / Мин. образов. и науки РФ; Под ред. Н.В. Коровина. - М.: Высшая школа, 2008
5. Н.И. Зубрев «Инженерная химия на железнодорожном транспорте» М. Желдорпресс 2002 г.
6. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учебное пособие / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова.- М.: Высш.шк., 2004.
7. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие/ Мин. образов. и науки РФ; Под ред. Н.В. Коровина. -М.: Высшая школа, 2003.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1.

Энергия (потенциал) ионизации и электроотрицательность атомов элементов

Порядковый номер элемента	Периоды	Элемент	Потенциал ионизации, эВ	Электроотрицательность, эВ
1	2	3	4	5
1	I	H	1354	2,15
2		He	24,48	-
3	II		5,37	1
4		Be	9,3	1,5
5		B	8,28	2,0
6		C	11,24	2,5
7		N	12,54	3,0
8		O	13,61	3,5
9		F	17,42	4,0
10		Ne	21,55	-
11	III	Na	5,14	0,9
12		Mg	7,64	1,2
13		Al	7,98	1,5
14		Si	8,14	1,8
15		P	10,55	2,1
16		S	10,35	2,5
17		Cl	13,01	3,0
18		Ar	15,75	-
19	IV	K	4,23	0,8
20		Ca	6,11	1,0
21		Sc	6,56	0,9
22		Ti	6,73	1,5
23		V	6,74	1,6
24		Cr	6,76	1,6
25		Mn	7,43	1,5
26		Fe	7,90	1,8
27		Co	7,89	1,7
28		Ni	7,63	1,8
29		Cu	7,72	1,9
30		Zn	9,39	1,6
31		Ga	6,00	1,6
32		Ge	7,88	2,0
33		As	9,81	2,0
34		Se	9,75	2,4

35		Br	11,84	2,9
36		Kr	13,99	2,9
37	V	Rb	4,18	0,8
38		Sr	5,69	1,0
39		Y	6,38	1,2
40		Zr	6,83	1,4
41		Nb	6,88	1,6
42		Mo	7,13	1,8
43		Tc	7,23	1,9
44		Ru	7,36	2,2
45		Rh	7,46	2,2
46		Rd	8,33	2,2
47		Ag	7,57	1,9
48		Cd	8,99	1,7
49		Zn	5,78	1,7
50		Sn	7,33	1,8
51		Sb	8,64	1,9
52		Te	9,01	2,1
53		I	10,44	2,5
54		Xe	12,12	-
55	VI	Cs	3,78	0,7
56		Ba	5,81	0,9
57		La	5,61	0,9
72		Hf	5,5	1,3
73		Ta	7,7	1,5
74		W	7,98	1,7
75		Re	7,87	1,9
76		Os	8,7	2,2
77		Ir	9,2	2,2
78		Pt	8,96	2,2
79		Au	9,22	2,4
80		Hg	10,43	1,9
81		Tl	6,1	1,8
82		Rb	7,41	1,8
83		Bi	7,27	1,9
84		Po	8,2	2,0
85		At	9,2	2,2
86		Rn	10,74	-
87	VII	Fr	3,98	0,7
88		Ra	5,27	0,9
89		Ac	6,89	1,1
104		Ku	-	-

Таблица 2.

**Стандартные теплоты (энтальпия) образования ΔH^0_{298} ;
энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса образования ΔG^0_{298}
некоторых веществ**

Вещество	ΔH^0_{298} кДж/моль	S^0_{298} Дж (моль·К)	ΔG^0_{298} кДж/моль
Простые вещества			
Ag _(к)	0	42,55	0
Al _(к)	0	28,33	0
Br _(г)	0	152,21	0
C _(графит)	0	5,74	0
Cl _(г)	0	222,95	0
Cu	0	33,14	0
Fe _(к)	0	27,15	0
H _{2(г)}	0	130,52	0
Hg _(ж)	0	75,90	0
Mg _(к)	0	32,68	0
N _{2(г)}	0	191,50	0
O _{2(г)}	0	205,04	0
S _(к, ромб.)	0	32,9	0
Ti _(к)	0	30,6	0
Неорганические соединения			
Ag ₂ O _(к)	-31,1	121,0	-11,3
AgNO _{3(к)}	-124,5	140,9	-33,6
Al ₂ O _{3(к)}	-1676	49,9	-1582
Al ₂ (SO ₄) _{3(к)}	-3442	239,2	-3101
B ₂ H _{6(г)}	38,5	232,0	89,6
BaCO _{3(к)}	-1202	112,1	-1164,8
BaO _(к)	-553,54	70,29	-525,84
Ba(OH) _{2(к)}	-943,49	100,83	-855,42
CO _(г)	-110,53	197,55	-137,15
CO _{2(г)}	-393,51	213,66	-394,37
CaO _(к)	-635,09	38,07	-603,46
CaCO _{3(к)}	-1206,83	91,71	-1128,35
Ca(OH) ₂	-985,12	83,39	-897,52
CS ₂	+88,7	151,0	64,4
C ₂ H ₂	+226,75	200,82	+209,20
CrCl _{3(к)}	-556,47	123,01	-486,37
FeO _(к)	-264,8	60,75	-244,3
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,16	87,45	-740,34
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1	146,2	-1014,2
Fe(OH) _{2(к)}	-561,7	88,0	-479,7
Fe(OH) _{3(к)}	-826,6	105,0	-699,6

$\text{HCl}_{(\Gamma)}$	-92,31	186,79	-95,30
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	-291,85	(39,33)	-
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,83	69,95	-237,23
$\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	-241,81	188,72	-228,61
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	-187,8	109,5	-120,4
$\text{HCN}_{(\Gamma)}$	135,0	113,1	125,5
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	-813,99	156,90	-690,14
$\text{HNO}_{3(\text{ж})}$	-173,00	156,16	-79,90
HgCl_2	-229,00	242,3	-197,4
$\text{HgO}_{(\text{к})}$ красн.	-90,9	70,29	-58,6
$\text{HgS}_{(\text{к})}\alpha$	-59,0	82,4	-51,4
$\text{KCl}_{(\text{к})}$	-436,68	82,55	-408,93
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{к})}$	-2067,27	291,21	-1887,85
$\text{KMnO}_{4(\text{к})}$	-828,89	+171,54	-729,14
$\text{KNO}_3_{(\text{к})}$	-493,2	132,93	-393,1
$\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$	-1433,69	175,56	-1316,04
$\text{MnO}_{2(\text{к})}$	-521,49	53,14	-466,68
$\text{MgC}_{(\text{к})}$	-601,49	27,07	-569,27
$\text{MnSO}_{4(\text{к})}$	-3089,50	348,1	-2635,1
$\text{NH}_3_{(\Gamma)}$	-46,2	192,5	-16,7
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	-314,2	94,5	-203,2
$\text{N}_2\text{H}_4_{(\Gamma)}$	-50,50	12,1	149,2
NaBr	-151,86	62,1	-
$\text{NO}_{(\Gamma)}$	91,26	210,64	87,58
$\text{NO}_{2(\Gamma)}$	33	240,2	51,5
$\text{NaOH}_{(\text{ж})}$	-426,35	64,43	-380,29
$\text{Na}_2\text{SO}_3_{(\text{к})}$	-1089,43	146,02	-1001,21
$\text{Na}_2\text{SO}_4_{(\text{к})}$	-4324,75	591,87	-3644,09
$\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{к})}$	-723,41	211,29	-606,17
$\text{PbCl}_2_{(\text{к})}$	-359,82	135,98	-314,56
$\text{PbO}_{2(\text{к})}$	-276,56	71,92	-217,55
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(\text{к})}$	-451,7	217,9	-256,9
$\text{SO}_2_{(\Gamma)}$	-296,90	248,1	-300,21
$\text{SO}_3_{(\text{ж})}$	-439,0	122	-368,4
$\text{TiO}_2_{(\text{к})}$	-938,6	49,92	-883,3
$\text{ZnO}_{(\text{к})}$	-350,6	43,64	-320,7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(\text{к})} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2306,8	462,3	-1174,9
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(\text{к})}$	-483,7	-	-

Таблица 3

**Стандартные электродные потенциалы (φ^0)
некоторых металлов (ряд напряжений) при 298К.**

Электродная полуреакция	φ^0 , В	Электродная полуреакция	φ^0 , В
Li^+ (водн.) + $1e^- = \text{Li}$ (тв.)	-3.045	Cd^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Cd}$ (тв.)	-0.403
Rb^+ (водн.) + $1e^- = \text{Rb}$ (тв.)	-2.925	Co^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Co}$ (тв.)	-0.277
K^+ (водн.) + $1e^- = \text{K}$ (тв.)	-2.924	Ni^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Ni}$ (тв.)	-0.250
Cs^+ (водн.) + $1e^- = \text{Cs}$ (тв.)	-2.923	Sn^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Sn}$ (тв.)	-0.136
Ba^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Ba}$ (тв.)	-2.905	Pb^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Pb}$ (тв.)	-0.126
Ca^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Ca}$ (тв.)	-2.866	Fe^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Fe}$ (тв.)	-0.037
Na^+ (водн.) + $e^- = \text{Na}$ (тв.)	-2.714	2H^+ (водн.) + $2e^- = \text{H}_2$ (г.)	0.000
Mg^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Mg}$ (тв.)	-2.363	Sb^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Sb}$ (тв.)	+0.200
Al^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Al}$ (тв.)	-1.663	Bi^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Bi}$ (тв.)	+0.215
Ti^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Ti}$ (тв.)	-1.630	Cu^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Cu}$ (тв.)	+0.337
Zr^{4+} (водн.) + $4e^- = \text{Zr}$ (тв.)	-1.539	Cu^+ (водн.) + $e^- = \text{Cu}$ (тв.)	+0.520
Mn^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Mn}$ (тв.)	-1.179	Ag^+ (водн.) + $e^- = \text{Ag}$ (тв.)	+0.799
V^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{V}$ (тв.)	-1.175	Hg^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Hg}$ (ж.)	+0.850
Cr^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Cr}$ (тв.)	-0.913	Pd^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Pd}$ (тв.)	+0,987
Zn^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Zn}$ (тв.)	-0.763	Pt^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Pt}$ (тв.)	+1,188
Cr^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Cr}$ (тв.)	-0.744	Au^{3+} (водн.) + $3e^- = \text{Au}$ (тв.)	+1,498
Fe^{2+} (водн.) + $2e^- = \text{Fe}$ (тв.)	-0.440	Au^+ (водн.) + $e^- = \text{Au}$ (тв.)	+1,692

Таблица 4

Растворимость солей и оснований в воде

(Р - растворимое вещество, М - малорастворимое вещество, Н - практически нерастворимое вещество, черта означает, что не существует или разлагается водой)

Анионы	К а т и о н ы								
	Li^+	Na^+ , K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	Р	Р
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н
SiO_3^{2-}	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н
CrO_4^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н

PO_4^{3-}	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH^-	Р	Р	Р	Н	-	Н	М	М	Р

Таблица 4 (продолжение)

Анионы	К а т и о н ы									
	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
Cl^-	Р	Р	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	М	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Н	Р	Р	Н	-	Р	Н	-	Р
NO_3^-	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	-	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	-	Р	-	-	Р	-	Р
S^{2-}	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	-	Н
SO_4^{2-}	Р	-	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	Р
CO_3^{2-}	Н	-	-	-	Н	Н	-	Н	-	Н
SiO_3^{2-}	Н	-	Н	-	Н	-	-	Н	Н	Н
CrO_4^{2-}	Н	Н	-	-	Н	Н	Р	Н	-	-
PO_4^{3-}	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH^-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н