

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
“ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ”

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ИЗУЧЕНИЯ КУРСА
“ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ”

для студентов всех специальностей
нехимических факультетов

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 20.06.2012 г.

Харьков
НТУ “ХПИ”
2013

Методические указания и контрольные задания для организации самостоятельной работы и изучения курса "Общей и неорганической химии" для студентов всех специальностей нехимических факультетов заочной формы обучения / Сост. Т. В. Мельник, И. В. Асеева. – Х.: НТУ "ХПИ", 2012. – 40 с.

Составители: Т. В. Мельник
И. В. Асеева

Рецензент: М. Н. Волобуев

Кафедра общей и неорганической химии

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания и контрольные задания для организации самостоятельной работы и изучения курса "Общей и неорганической химии" предназначены для студентов всех специальностей нехимических факультетов заочной формы обучения.

Целью данных методических указаний является помощь слушателям заочного факультета в выполнении самостоятельной контрольной работы по курсу "Общей и неорганической химии".

В данном издании рассмотрены все темы, предусмотренные учебной программой. В каждом разделе приведены теоретические положения и варианты заданий для индивидуального выполнения, что способствует углублению и закреплению знаний студентов, которые были получены при изучении дисциплины.

1. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В основе классификации химических соединений лежит одна из важных характеристик, а именно – химический состав. Если вещество содержит атомы только одного химического элемента, то оно называется простым веществом. Если вещество содержит атомы различных химических элементов, то это – сложное вещество.

По функциональным признакам неорганические соединения подразделяются на классы в зависимости от характерных функций, выполняемых ими в химических реакциях. К основным классам неорганических веществ относятся: *оксиды, основания, амфотерные гидроксиды, кислоты и соли.*

Оксидами называются вещества, которые состоят из *двух* элементов, один из которых кислород в степени окисления – 2. По химическим свойствам оксиды подразделяются на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Оксиды, которые не образуют солей, называются *несолеобразующими*. К ним относят оксиды азота (I), (II) N_2O и NO , углерода (II) CO , кремния (II) SiO и др. *Солеобразующие оксиды* подразделяются на *основные, кислотные* и *амфотерные*.

К *основным* относят оксиды, гидраты которых проявляют только основные свойства, т.е. оксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочно-

земельных (Ca, Sr, Ba) металлических элементов, магния, лантана, а также других металлических элементов в низших степенях окисления.

Кислотными называются оксиды, гидраты которых проявляют только кислотные свойства. Присоединяя прямо или косвенно воду, они образуют кислоты. Поэтому кислотные оксиды еще называют ангидридами кислот. К ним относятся оксиды неметаллических элементов (SO_2 , SO_3 , CO_2 , N_2O_5 и т.д.), а также металлических элементов в высшей степени окисления (CrO_3 , Mn_2O_7 и т.д.).

Амфотерными называют оксиды, которые проявляют свойства как основных, так и кислотных оксидов. К амфотерным относят только оксиды металлических элементов, например главных подгрупп (Be, Al, Sn, Pb), а также оксиды элементов побочных подгрупп (ZnO) и многих металлических элементов в промежуточных степенях окисления (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3).

К способам получения оксидов относятся:

- взаимодействие простых и сложных веществ с кислородом;
- разложение сложных кислородсодержащих соединений;
- взаимодействие активных металлов с оксидами менее активных

металлических элементов.

Важнейшие химические свойства оксидов состоят в их взаимодействии с водой, с кислотами, с основаниями и между собой.

Основаниями являются соединения, которые состоят из катионов металлических элементов и гидроксильных групп OH^- . С точки зрения электролитической диссоциации основания – это электролиты, которые диссоциируют с образованием анионов OH^- и катионов металлических элементов. Основания могут быть получены прямым и косвенным способом. К прямому способу относится взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов с водой. Косвенный способ – получение слабых оснований взаимодействием солей со щелочами. Основания взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами, большая часть оснований разлагаются при нагревании.

Кислотами называются вещества, в состав которых входят атомы водорода, которые способны замещаться атомами металлических элементов. С точки зрения теории электролитической диссоциации к кислотам относят вещества, при диссоциации которых образуются катионы водорода H^+ .

Растворимые кислородсодержащие кислоты образуются при взаимодействии кислотных оксидов с водой. Безкислородные кислоты получают взаимодействием водорода с неметаллами с последующим растворением в воде полученного соединения. Кислоты также можно получить взаимодействием сухих солей с более сильными или менее летучими кислотами. Характерными свойствами кислот является их взаимодействие с основаниями, основными и амфотерными оксидами с образованием солей.

Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металлических элементов или замещения гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. Соли подразделяются на средние, кислые и основные. Соли взаимодействуют со щелочами, металлами, кислотами, некоторые из них разлагаются при нагревании.

1.1. Контрольные задания

1.1.1. Определить степень окисления элементов в следующих соединениях (таблица 1.1)

Таблица 1.1

Вариант	Вещество			Вариант	Вещество		
1	Na ₃ AsO ₃	K ₂ CrO ₄	SO ₂	13	Na ₂ SeO ₃	Na ₂ S	SeO ₂
2	K ₂ MnO ₄	BaCrO ₄	HI	14	PbCrO ₄	CuOHCl	NH ₃
3	Li ₂ SnO ₂	AlCrO ₃	Cl ₂ O ₇	15	H ₂ SeO ₄	BaSO ₄	SO ₂
4	Na ₄ P ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	MnO ₂	16	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ Cl	Cr ₂ O ₃
5	H ₂ SeO ₄	Na ₂ SO ₄	Bi ₂ O ₃	17	Na ₂ Cr ₂ O ₇	NH ₄ NO ₃	Cu ₂ S
6	H ₄ SiO ₄	KClO ₃	P ₂ O ₅	18	H ₃ PO ₄	NaHCO ₃	CaS
7	Ca(HCO ₃) ₂	H ₂ B ₄ O ₇	Mn ₂ O ₇	19	Cr ₂ (SO ₄) ₃	SF ₆	SiO ₂
8	NaH ₂ PO ₄	NaClO ₃	Cu ₂ O	20	K ₂ SiO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	HI
9	(NH ₄) ₂ SO ₃	Mg ₃ P ₂	FeS	21	Na ₂ Cr ₂ O ₇	AsI ₃	Na ₂ O
10	NaClO ₃	Na ₂ SO ₄	PCl ₅	22	H ₃ AsO ₄	TiCl ₄	KHSiO ₃
11	KFeO ₂	H ₂ FeO ₄	PH ₃	23	H ₂ TiF ₆	Al ₂ S ₃	AsH ₃
12	CrCl ₃	NO ₂	Fe ₂ O ₃	24	HF	N ₂ O	HIO ₃

1.1.2. Привести графические формулы следующих соединений (таблица 1.2) и указать к какому классу неорганических соединений они относятся.

Таблица 1.2

Вариант	Вещество			
	1	H ₂ S	Al(OH) ₃	N ₂ O ₅
2	H ₂ SO ₄	Ba(OH) ₂	Cr ₂ O ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄
3	HNO ₃	Sc(OH) ₃	MnO ₂	Mg ₃ (PO ₄) ₂
4	H ₂ SO ₃	Sr(OH) ₂	N ₂ O	Fe(NO ₃) ₃
5	H ₃ PO ₄	Fe(OH) ₃	SnO ₂	Cu(NO ₃) ₂
6	H ₂ CO ₃	Bi(OH) ₃	Ga ₂ O ₃	KH ₂ PO ₄
7	HMnO ₄	Ga(OH) ₃	Al ₂ O ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂
8	HI	Zn(OH) ₂	Cl ₂ O ₇	Na ₂ SO ₄
9	H ₂ SO ₄	Cu(OH) ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
10	H ₂ SiO ₃	NaOH	CaO	Al(NO ₃) ₃
11	HNO ₂	Ca(OH) ₂	Li ₂ O	KMnO ₄
12	H ₃ BO ₃	Mg(OH) ₂ ,	V ₂ O ₅	Fe ₂ (SO ₄) ₃
13	H ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	SeO ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃
14	H ₂ CrO ₄	Cr(OH) ₃	P ₂ O ₅	Mg(HCO ₃) ₂
15	H ₂ SO ₄	Mn(OH) ₂	SO ₂ ,	Ca(H ₂ PO ₄) ₂
16	H ₄ SiO ₄	Ca(OH) ₂	K ₂ O,	Pb(OH) ₂ SO ₄
17	HCN	Sn(OH) ₂	MgO	NaH ₂ PO ₄
18	H ₃ AsO ₄	KOH	CrO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂
19	H ₂ CrO ₄	LiOH	SO ₃	Na ₂ SiO ₃
20	H ₃ BO ₃	Be(OH) ₂	CuO	FeOHSO ₄
21	H ₂ B ₄ O ₇ ,	Cd(OH) ₂	Mn ₂ O ₇	Ba(HSO ₃) ₂
22	H ₂ TeO ₃ ,	RbOH	Bi ₂ O ₃	Mg(ClO ₂) ₂
23	H ₂ Cr ₂ O ₇	Pb(OH) ₂	Nb ₂ O ₅	Ca(HCO ₃) ₂
24	HF	Au(OH) ₃	Sb ₂ O ₅	(NH ₄) ₃ PO ₄

1.1.3. Составить уравнения реакций, характеризующих химические свойства данного вещества (таблица 1.3).

Таблица 1.3

Вариант	Вещество	Вариант	Вещество	Вариант	Вещество	Вариант	Вещество
1	Na ₂ CO ₃	7	ZnCl ₂	13	Pb(NO ₃) ₂	19	H ₃ PO ₄
2	CuSO ₄	8	SiO ₂	14	Al(OH) ₃	20	H ₂ SO ₄
3	NaOH	9	FeCl ₃	15	HNO ₃	21	Na ₂ SO ₄
4	Al ₂ O ₃	10	Mg(OH) ₂	16	NiSO ₄	22	BaCl ₂
5	CaO	11	CaCO ₃	17	HCl	23	H ₂ SiO ₃
6	CO ₂	12	H ₂ SO ₄	18	P ₂ O ₅	24	Ca(OH) ₂

1.1.4. Для предложенного варианта составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (таблица 1.4).

Таблица 1.4

Вариант	Схема превращений
1	Sn → SnO → Sn(NO ₃) ₂ → Sn(OH) ₂ → Na ₂ SnO ₂ → SnSO ₄
2	Cd → CdO → CdCl ₂ → Cd(OH) ₂ → CdO → CdSO ₄
3	Pb → PbO → PbSO ₄ → PbCl ₂ → Pb(OH) ₂ → PbO
4	Ba → Ba(OH) ₂ → BaCl ₂ → BaSO ₄ → Ba(OH) ₂ → BaO
5	Zn → Zn(NO ₃) ₂ → ZnSO ₄ → Zn(OH) ₂ → ZnCl ₂ → ZnS
6	Cr → Cr ₂ O ₃ → CrCl ₃ → Cr(OH) ₃ → Cr(NO ₃) ₃ → Cr ₂ O ₃
7	Cu → CuO → CuCl ₂ → Cu(NO ₃) ₂ → CuO → CuSO ₄
8	Ni → NiO → Ni(NO ₃) ₂ → NiO → NiCl ₂ → NiSO ₄
9	S → SO ₂ → SO ₃ → H ₂ SO ₄ → CuSO ₄ → ZnSO ₄ → BaSO ₄
10	NaCl → HCl → CuCl ₂ → Cu(OH) ₂ → CuO → CuSO ₄
11	Zn → ZnO → ZnSO ₄ → ZnCl ₂ → Zn(OH) ₂ → ZnO
12	Mg → MgS → MgCl ₂ → Mg(OH) ₂ → MgO → MgCO ₃
13	Li → Li ₂ O → LiOH → Li ₂ CO ₃ → LiHCO ₃ → Li ₂ CO ₃
14	Al → Al ₂ O ₃ → Al ₂ (SO ₄) ₃ → AlCl ₃ → Al(OH) ₃ → Al ₂ O ₃
15	Fe → Fe ₂ O ₃ → Fe(NO ₃) ₃ → Fe(OH) ₃ → Fe ₂ O ₃ → FeCl ₃
16	Cl ₂ → HCl → CaCl ₂ → Ca(NO ₃) ₂ → CaO → CaCO ₃ → CaO
17	Be → BeO → BeSO ₄ → Be(OH) ₂ → Na ₂ BeO ₂ → Be(NO ₃) ₂
18	K → KOH → K ₂ CO ₃ → KHCO ₃ → K ₂ CO ₃ → KOH
19	P → P ₂ O ₅ → HPO ₃ → H ₃ PO ₄ → Na ₃ PO ₄ → Ca ₃ (PO ₄) ₂
20	Ca → Ca(OH) ₂ → Ca(NO ₃) ₂ → CaCO ₃ → CaO → CaCO ₃
21	N ₂ → NO → NO ₂ → HNO ₃ → Cu(NO ₃) ₂ → Pb(NO ₃) ₂
22	Na → Na ₂ O → NaOH → Na ₂ CO ₃ → NaCl → NaNO ₃
23	C → CO ₂ → CaCO ₃ → CaO → Ca(OH) ₂ → CaCl ₂
24	Mg → MgO → Mg(NO ₃) ₂ → Mg(OH) ₂ → MgO → MgCl ₂

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

Исходя из квантово-механических представлений, пространство вокруг ядра атома, в котором наибольшая вероятность нахождения электрона, называется *атомной электронной орбиталью* (АО). Энергетическое состояние электрона на данной орбитали определяется значениями четырех квантовых чисел (n, m, l, m_s).

Главное квантовое число n характеризует запас энергии электрона на данном энергетическом уровне и может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ , если атом находится в возбужденном состоянии и от 1 до 7, если атом находится в нормальном состоянии.

Орбитальное квантовое число l характеризует запас энергии электрона на данном энергетическом подуровне, а также форму электронного облака, для каждого n и оно принимает значения от 0 до $(n - 1)$.

Для обозначения энергетических подуровней используют кроме цифр также латинские буквы:

l	0	1	2	3
Обозначение	s	p	d	f

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию электронного облака в пространстве, а также количество квантовых ячеек, для каждого l принимает значения: $-l, 0, +l$. Квантовая ячейка является графическим изображением атомной орбитали.

Эти три квантовых числа характеризуют электрон так же как волну.

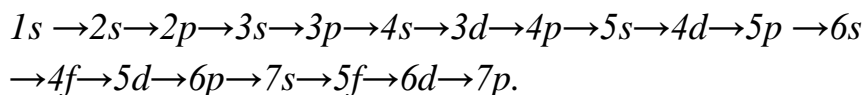
Четвертое квантовое число – спиновое m_s характеризует внутреннюю степень свободы электрона, которая связана с вращением его вокруг своей оси, по или против часовой стрелки. Оно может иметь только два значения: $+1/2$ или $-1/2$ для каждого m_s . Спиновое квантовое число описывает электрон как материальную частичку.

При составлении электронных формул атомов элементов необходимо соблюдать принцип Паули, принцип наименьшей энергии, из которого вытекают правила Клечковского и следующие положения:

– общее количество электронов в атоме определяется атомным (порядковым) номером в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева;

– количество энергетических уровней равно номеру периода, в котором находится элемент.

Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном соответствует следующему ряду:



2.1. Контрольные задания

2.1.1. Написать электронные и электронно-графические формулы атомов элементов (таблица 2.1). Определить, к какому семейству элементов /*s*-, *p*-, *d*-, *f*-/ они относятся.

Таблица 2.1

Вариант	Элементы				Вариант	Элементы				Вариант	Элементы			
1	Sr	Sc	P	U	9	Li	O	Fe	Ce	17	K	Ti	Ge	Md
2	Ba	Sn	Mn	Lu	10	Na	Al	Co	Tb	18	Hf	Ra	Sb	Fm
3	Ag	Pb	Th	Ca	11	Se	Ni	Nd	K	19	N	Tm	Tc	Sr
4	Rb	Tl	Nb	Gd	12	Ca	Cu	Pm	Tl	20	Ar	Cf	F	Sr
5	Ra	F	Zr	Eu	13	Mg	Po	Sm	Zn	21	C	Os	Mg	Er
6	Fr	Cl	Mo	No	14	N	Fr	Eu	Ag	22	Ba	Dy	Rh	Br
7	Na	Br	Ru	Pa	15	Be	P	Cd	Gd	23	Si	Cd	Sr	Cf
8	Be	As	W	Pr	16	As	Au	Mg	Tb	24.	In	Cs	Cm	Sb

2.1.2 Определить, в каких периодах, группах и подгруппах периодической системы элементов находятся элементы, если известно строение внешних электронных оболочек атомов (таблица 2.2). Привести их названия и атомные (порядковые) номера в периодической системе элементов.

Таблица 2.2

Вариант	Строение внешних электронных оболочек атомов			Вариант	Строение внешних электронных оболочек атомов		
	1	2			1	2	
1	$2p^63s^2$	$3d^{10}4s^1$	$2s^1$	13	$6s^26p^3$	$4s^24p^5$	$5f^{10}7s^2$
2	$3d^{10}4s^2$	$4p^65s^1$	$5s^25p^3$	14	$2p^63s^2$	$6s^26p^4$	$3d^24s^2$
3	$3d^64s^2$;	$1s^22s^1$	$4f^{11}6s^2$	15	$4p^65s^1$	$5d^56s^2$	$5f^{13}7s^2$
4	$3s^23p^2$	$4d^85s^2$	$5p^66s^2$	16	$6d^27s^2$	$2p^63s^1$	$4s^24p^5$

Продолжение таблицы 2.2

1	2			1	2		
	5	$4d^55s^2$	$6p^67s^2$		$2s^22p^4$	17	$5d^36s^2$
6	$5d^26s^2$	$3d^74s^2$	$3p^64s^2$	18	$4s^24p^4$	$3p^64s^2$	$4d^75s^1$
7	$5p^66s^2$	$6d^47s^2$	$4s^24p^3$	19	$3d^84s^2$	$6s^26p^2$	$6p^67s^2$
8	$5d^46s^2$	$3s^23p^2$	$2p^63s^1$	20	$5p^66s^1$	$4d^{10}5s^2$	$4s^24p^5$
9	$6s^26p^5$	$5p^66s^1$	$4f^46s^2$	21	$5s^25p^2$	$5f^36d^17s^2$	$3d^34s^2$
10	$3p^64s^1$	$6s^26p^6$	$6d^17s^2$	22	$3s^23p^3$	$5d^56s^2$	$4f^{13}6s^2$
11	$2p^63s^2$	$6d^57s^2$	$5s^25p^3$	23	$6s^26p^3$	$5p^66s^1$	$5f^86d^17s^2$
12	$3d^{10}4s^2$	$2s^22p^6$	$4f^{13}6s^2$	24	$2p^63s^2$	$6s^26p^4$	$5f^{11}7s^2$

2.1.3. Написать электронные формулы атомов элементов (таблица 2.3)

в различных степенях окисления.

Таблица 2.3

Вариант	Электронные конфигурации		Вариант	Электронные конфигурации		Вариант	Электронные конфигурации	
	1	2		1	2		1	2
1	Mg(+2)	Ni(+3)	9	N(-3)	Ti(+3)	17	Sc(+3)	Au(+1)
2	O(-2)	Be(+2)	10	S(-2)	Mn(+6)	18	Cl(+7)	Se(-2)
3	Ni(+2)	Se(+6)	11	Mo(+6)	Br(+2)	19	Sb(-3)	Nb(+5)
4	Fe(+2)	F(-1)	12	V(+5)	S(+6)	20	W(+2)	Rh(+6)
5	Mn(+2)	Sn(+2)	13	C(+2)	Na(+1)	21	I(-1)	C(-4)
6	Co(+3)	Cr(+3)	14	Cs(+1)	S(+4)	22	Tl(+2)	N(+3)
7	Ru(+6)	Al(+3)	15	Hg(+2)	Rb(+1)	23	Ba(+2)	Co(+3)
8	P(-3)	As(+5)	16	Pb(+4)	Bi(+3)	24	Ca(+2)	P(+3)

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Характерной особенностью химических реакций является то, что они всегда сопровождаются выделением или поглощением тепловой энергии. Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются экзотермическими, а реакции, протекающие с поглощением тепла – эндотермическими. Уравнения реакций, в которых указана величина теплового эффекта (ΔH), называются термохимическими. Величина теплового эффекта зависит от условий, при которых протекает реакция, – температуры и давления. Поэтому, величину теплового эффекта вычисляют при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) с указанием агрегатного состояния веществ.

В основе термохимических расчетов лежат законы термохимии, вытекающие из закона сохранения энергии. Важнейшим законом, на котором основан целый ряд термохимических вычислений, является закон суммы тепловых эффектов (закон Г. И. Гесса): тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции.

Следствия закона Гесса дают возможность вычислять тепловой эффект любой реакции.

Тепловым эффектом химической реакции называется тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при взаимодействии реагентов в стехиометрическом соотношении с образованием продуктов реакции при условии, что температура реагентов и продуктов одинаковы.

Энтальпию (H) можно рассматривать как запас энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Иногда тепловой эффект химической реакции выражают количеством выделившейся или поглощенной теплоты и обозначают – Q . Отсюда вытекает связь между ΔH и Q ,

$$Q = -\Delta H.$$

Изменение энтальпии реакции (тепловой эффект реакции) равен разнице сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и стандартных энтальпий образования исходных веществ.

Для химической реакции $aA + Bb = cC + dD$ тепловой эффект определяют по уравнению

$$\Delta H_{298(\text{с.д.})}^0 = [c \cdot \Delta H_{298}^0 (C) + d \cdot \Delta H_{298}^0 (D)] - [a \cdot \Delta H_{298}^0 (A) + b \cdot \Delta H_{298}^0 (B)].$$

Количественной мерой упорядочивания системы является термодинамическая функция состояний системы – энтропия S .

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$).

Стандартная энтропия чистых веществ обозначается S_{298}^0 . Единица измерения энтропии – Дж/моль К.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

- расширение газов;
- фазовые превращения, в ходе которых вещество переходит от твердого к жидкому и газообразному состоянию;
- растворение кристаллических веществ;
- если объем системы или число молей газообразного вещества увеличивается.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

- сжатие газов;
- конденсация и кристаллизация веществ.

Изменение энтропии в химических процессах вычисляют как разницу между энтропией конечного и начального состояния системы:

$$\Delta S_{298(\text{с.д.})}^0 = \sum \Delta S_{298(\text{т.д.а.})}^0 - \sum \Delta S_{298(\text{в.н.б.})}^0$$

Для химической реакции в общем виде $aA + Bb = cC + dD$

$$\Delta S_{298(\text{с.д.})}^0 = [c S_{298}^0(C) + d S_{298}^0(D)] - [a S_{298}^0(A) + b S_{298}^0(B)]$$

Изменение энтальпии в ходе химической реакции не служит критерием ее направленности. Самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции.

Для определения направления самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях является функция, называемая изобарно – термическим потенциалом (энергия Гиббса):

$$\Delta G_{298(\text{с.д.})}^0 = \Delta H_{298(\text{с.д.})}^0 - T \cdot \Delta S_{298(\text{с.д.})}^0$$

Самопроизвольное протекание реакции принципиально возможно при $\Delta G_{298} < 0$.

3.1. Контрольные задания

Для предложенного варианта (таблица 3.1):

а) определить стандартное изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H_{(\delta,\delta)}^0$), зная стандартные энтальпии образования веществ.

Определить тип химической реакции (эндо – или экзотермическая реакция);

б) вычислить изменение энтропии химической реакции ($\Delta S_{(\delta,\delta)}^0$);

в) рассчитать значение изобарно-термического потенциала ($\Delta G_{(x,p)}^0$); (энергии Гиббса) и сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса при температуре 298 К.

Таблица 3.1

Вариант	Уравнения химической реакции	Вариант	Уравнения химической реакции
1	$H_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + H_2O_{(p)}$	13	$J_{2(g)} + Cl_{2(g)} + H_2O_{(p)} = HJO_{3(p)} + HCl_{(p)}$
2	$NOCl_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$	14	$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(k)}$
3	$N_2O_{(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(g)}$	15	$SO_{2(g)} + H_2O_{(p)} \rightarrow H_2S_{(g)} + O_{2(g)}$
4	$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CCl_{4(g)} + HCl_{(g)}$	16	$NH_{3(g)} + O_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(p)}$
5	$Fe_2O_{3(k)} + CO_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + Fe_{(k)}$	17	$SO_{2(g)} + H_2O_{(p)} \rightarrow H_2S_{(g)} + O_{2(g)}$
6	$SO_{2(g)} + H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(t)} + H_2O_{(p)}$	18	$MnO_{2(k)} + C_{(k)} \rightarrow Mn_{(k)} + CO_{(g)}$
7	$Al_{(k)} + Fe_2O_{3(k)} \rightarrow Al_2O_{3(k)} + Fe_{(k)}$	19	$H_2S_{(g)} + H_2SO_{4(p)} = SO_{2(g)} + H_2O_{(p)}$
8	$O_{2(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	20	$ZnO_{(k)} + H_2S_{(g)} \rightarrow ZnS_{(k)} + H_2O_{(g)}$
9	$H_2O_{(g)} + N_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + O_{2(g)}$	21	$NH_{3(g)} + O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(p)}$
10	$NH_{3(g)} + H_2SO_{4(p)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(k)}$	22	$PbS_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow PbO_{(k)} + SO_{2(g)}$
11	$CaO_{(k)} + C_{(k)} \rightarrow CaC_{2(k)} + CO_{2(g)}$	23	$NaH_{(k)} + H_2O_{(p)} \rightarrow NaOH_{(p)} + H_{2(g)}$
12	$C_2H_{4(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(p)}$	24	$Al_2O_{3(k)} + SO_{3(g)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(k)}$

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетический подход в изучении реакций позволяет изучать ход химического процесса во времени. Скорость любой реакции можно определить на основании изменений концентраций реагирующих веществ или продуктов реакции, которые происходят за определенный отрезок времени. Под скоростью (V) химической реакции понимают изменение количества одного из реагирующих веществ или продукта реакции за единицу времени в единице реакционного пространства. Реакции протекают либо в однородной среде (например, реакции между газами или растворами) – называются

гомогенными, либо в неоднородной (например, между газом и твердым веществом) – называются гетерогенными.

Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная – из нескольких фаз. Фазой называется часть системы, отличающаяся по своим физическим или химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Закономерности, определяющие течение реакций в гомогенных системах, распространяются на гетерогенные системы не в полной мере. В гомогенной системе на скорость реакции влияют природа веществ, их концентрация, температура, давление (для газообразной системы), присутствие катализатора. В гетерогенных системах реакция идет на поверхности раздела фаз, поэтому концентрация вещества, образующего твердую или жидкую фазу, остается постоянной и не влияет на скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов выражается законом действия масс: скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Реакцию, протекающую в направлении слева направо (\rightarrow) называют прямой, а справа налево (\leftarrow) – обратной.

Для химической реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ выражение для скорости прямой и обратной реакции будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{Прямой} - V_{\text{пр.}} &= k_1 C^a(A) \cdot C^b(B), \\ \text{обратной} - V_{\text{обр.}} &= k_2 C^c(C) \cdot C^d(D), \end{aligned}$$

где k_1, k_2 – коэффициенты пропорциональности прямой и обратной реакции, называемые константой скорости данной химической реакции; $C^a(A), C^b(B), C^c(C), C^d(D)$ – молярные концентрации реагирующих веществ, моль/дм³.

Степени, в которые возводятся концентрации веществ, соответствуют стехиометрическим коэффициентам в уравнении процесса. Сумма показателей, в которые возводятся концентрации, определяет порядок реакции. Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют кинетическим уравнением.

Химические реакции, способные одновременно протекать в двух взаимно противоположных направлениях, называют обратимыми. Протекание обратимых химических реакций сопровождается установлением состояния химического равновесия.

Химическое равновесие – такое состояние системы, когда скорость прямой и обратной реакции равны между собой. Химическое равновесие характеризуется константой равновесия (K_c), которая определяется соотношением равновесных концентраций исходных и конечных продуктов реакции. Равновесные концентрации часто обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки. Для любой равновесной системы выраженной уравнением $aA + Bb \leftrightarrow cC + dD$ константа равновесия связана с равновесными концентрациями формулой:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Данное уравнение есть математическое выражение закона действующих масс, которому подчиняется система в состоянии равновесия.

При химическом равновесии:

- ни прямая, ни обратная реакция не прекращаются;
- число молекул исходных веществ, прореагировавших в единицу времени, равно числу молекул этих же веществ, образовавшихся за тоже время из продуктов реакции;
- изменение концентрации одного из веществ, температуры или давления приводит к смещению химического равновесия, т.е. к изменению концентраций всех веществ участвующих в реакции. Направление смещения химического равновесия определяет принцип Ле – Шателье.

Согласно принципу Ле – Шателье:

- увеличение концентрации исходных веществ увеличивает скорость прямой реакции, т.е. смещает равновесие вправо, и наоборот, увеличение концентрации продуктов увеличивает скорость обратной реакции, следовательно, смещает равновесие влево;
- повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса; понижение – в сторону экзотермического;
- повышение давления (для газообразных веществ) смещает равновесие в сторону уменьшения объема (меньшего числа молекул веществ

в уравнении реакции), а понижение давления – в сторону процесса, увеличивающего объем системы (большого числа молекул веществ в уравнении реакции).

4.1. Контрольные задания

Для предложенного варианта (таблица 4.1) выполнить следующее задание:

- расставить коэффициенты в уравнении химической реакции;
- выразить согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакции;
- написать в общем виде выражение константы равновесия;
- используя справочные данные, вычислить энтальпию химической реакции и указать тип реакции;
- изменение каких параметров будет способствовать смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Таблица 4.1

Вариант	Уравнения химической реакции	Вариант	Уравнения химической реакции
1	$\text{CCl}_{4(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CF}_{4(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	13	$\text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{к})}$
2	$\text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	14	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
3	$\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{NO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	15	$\text{S}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
4	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{S}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	16	$\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{NOCl}_{(\text{r})}$
5	$\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$	17	$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{NO}_{(\text{r})}$
6	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{p})} \leftrightarrow \text{CS}_{2(\text{p})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	18	$\text{C}_{(\text{к})} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})}$
7	$\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	19	$\text{COCl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$
8	$\text{C}_{(\text{к})} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})}$	20	$\text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
9	$\text{MgCO}_{3(\text{к})} \leftrightarrow \text{MgO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	21	$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_{3(\text{r})}$
10	$\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	22	$\text{PCl}_{5(\text{r})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$
11	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{S}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	23	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
12	$\text{CaCO}_{3(\text{к})} + \text{HF}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CaF}_{2(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	24	$\text{CaCO}_{3(\text{к})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$

5. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Вещества, которые проводят электрический ток в растворенном или расплавленном состоянии, называются электролитами.

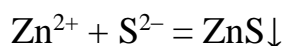
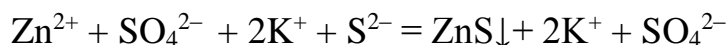
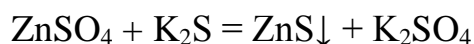
Электролитами являются кислоты, основания, соли. Их подразделяют на сильные и слабые. К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты, (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃ и др.), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлических элементов.

Необходимым условием протекания обменных реакций в растворах электролитов является удаление из раствора ионов вследствие образования малодиссоциируемых соединений или малорастворимых веществ.

При химическом взаимодействии в растворах электролитов реагируют не молекулы, а ионы. Реакции между ионами могут быть следующими:

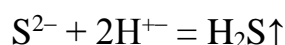
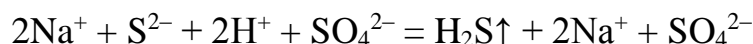
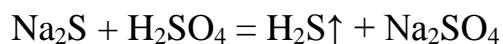
1. Реакции, идущие с образованием осадка.

При составлении уравнений этого типа, следует учитывать растворимость веществ. Для получения нерастворимого соединения (осадка) следует исходить из двух растворимых веществ (таблица растворимости).



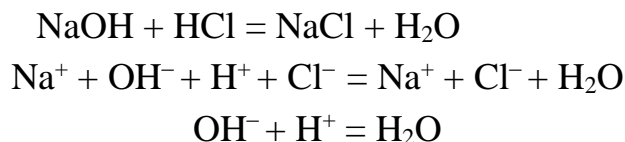
2. Реакции, идущие с образованием газа.

Группу веществ, (газов) образующихся в результате обменных реакций составляют водородные соединения неметаллов: CH₄, PH₃, H₂S, HBr, AsH₃, HF и т.д. Для получения одного из газов необходимо соединение атома данного неметаллического элемента с атомом металлического элемента и соединения с ионами H⁺ (кислота, вода).



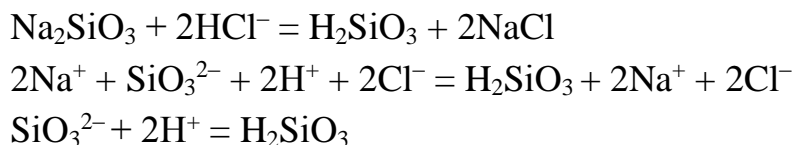
3. Реакции, идущие с образованием слабого электролита:

а) *реакции нейтрализации* – реакции соединения гидроксильных ионов основания (или основной соли) и ионов водорода кислоты (или кислой соли) с образованием слабого электролита – воды.

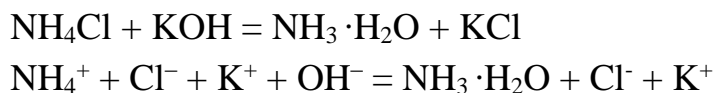


б) *вытеснение слабых кислот из их солей сильными кислотами*

Течение этой реакции обусловлено образованием слабого электролита – слабой кислоты. Исходные вещества: соль слабой кислоты и сильная кислота.

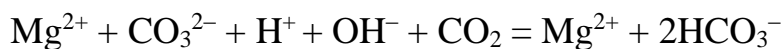


в) *вытеснение слабых оснований из их солей сильными основаниями:*



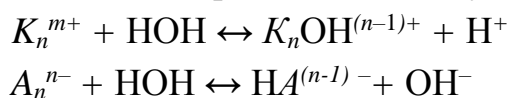
г) *перевод нормальных солей в кислые.*

Процесс перевода средних (нормальных солей) в кислые обуславливается взаимодействием ионов, приводящим к образованию слабого электролита – иона кислой соли.



д) *гидролиз.*

Процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, приводящий к образованию слабого электролита, называется гидролизом. При растворении многих солей в воде происходит химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды H^+ и OH^- , в результате чего образуются слабые электролиты. В растворе в зависимости от природы исходной соли накапливаются либо H^+ , либо OH^- и раствор приобретает либо кислую либо щелочную реакцию. Гидролиз упрощенно можно представить следующими схемами:



Рассматривая соли как продукт взаимодействия кислоты с основанием, можно разделить их на четыре типа:

- соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой;
- соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой;
- соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой;
- соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

1) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой слабый электролит образовываться не может. Среда в растворах солей остается нейтральной.

2) Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4). Гидролиз этого типа солей иначе называется гидролизом по аниону. В ходе гидролиза образуется щелочная среда ($pH > 7$).

3) Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой ($ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, NH_4Br). Гидролиз этого типа солей иначе называется гидролизом по катиону. Растворы таких солей, имеют кислую реакцию ($pH < 7$)

4) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, (CH_3COONH_4 , $(NH_4)_2CO_3$). Гидролиз этого типа солей иначе называется гидролизом по катиону и по аниону. В данном случае гидролиз протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы H_2O , что усиливает гидролиз и по катиону и по аниону ($pH \approx 7$).

Составление ионно-молекулярных и молекулярных уравнений гидролиза

При составлении ионно-молекулярных и молекулярных уравнений гидролиза пользуются следующим алгоритмом:

- вначале выясняют принципиальную возможность гидролиза данной соли;
- если соль растворима и способна гидролизироваться, то записывают уравнение ее диссоциации;
- составляют ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза по первой ступени и определяют, какие ионы H^+ или OH^- накапливаются в растворе в результате гидролиза;
- указывают pH (реакцию среды);
- при составлении ионно-молекулярных и молекулярных уравнений гидролиза необходимо брать только одну молекулу H_2O и один анион слабой кислоты или катион слабого основания;
- алгебраическая сумма зарядов в левой и правой части ионно-молекулярного уравнения должна быть одинаковой;

- гидролиз – процесс обратимый, поэтому при написании реакции гидролиза необходимо использовать знак обратимости (\leftrightarrow).

5.1. Контрольные задания

5.1.1. Между какими попарно взятыми веществами (таблица 5.1), возможно взаимодействие в водном растворе и какими будут уравнения реакций этих взаимодействий в молекулярной, полной ионной и сокращенной ионной форме?

Таблица 5.1

Вариант	Вещество			Вариант	Вещество		
1	H ₂ SO ₄	Zn(OH) ₂	Na ₂ S	13	Pb(NO ₃) ₂	K ₂ S	Al ₂ (SO ₄) ₃
2	Ba(NO ₃) ₂	K ₂ SiO ₃	H ₂ SO ₄	14	AgNO ₃	NH ₄ Cl	NaOH
3	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄ ,	AgNO ₃	15	Na ₂ SO ₄	Pb(NO ₃) ₂	KOH
4	KBr	FeSO ₄	BaCl ₂	16	AgNO ₃	HCl	Na ₂ S
5	Na ₃ PO ₄	CuSO ₄	Ba(OH) ₂	17	H ₂ S	ZnCl ₂	NaOH
6	Na ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂	SrCl ₂	18	AgNO ₃	MgCl ₂	K ₂ CO ₃
7	BaCl ₂	MgSO ₄	KOH	19	ZnSO ₄	Na ₂ CO ₃	NiCl ₂
8	AgNO ₃	HCl	Na ₂ S	20	Na ₂ S	Pb(NO ₃) ₂	SnCl ₂
9	Pb(NO ₃) ₂	ZnSO ₄	(NH ₄) ₂ S	21	K ₃ PO ₄ ,	NaOH	MgSO ₄
10	HCl	Al(OH) ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	22	BaS	HCl	Na ₂ CO ₃
11	Al ₂ (SO ₄) ₃	BaCl ₂	NaOH	23	Ca(OH) ₂	AlCl ₃	K ₃ PO ₄
12	Ba(NO ₃) ₂	KOH	H ₂ SO ₄	24	H ₃ PO ₄	KOH	ZnSO ₄ ,

5.2. Составить в ионной и молекулярной форме уравнения гидролиза солей по первой ступени и указать характер среды (таблица 5.2).

Таблица 5.2

Вариант	Соли			Вариант	Соли		
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	K_3PO_4	13	Na_2S	KCNS	ZnCl_2
2	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	CuSO_4	K_2S	14	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NH_4Cl	Na_3PO_4
3	SnCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Na_2CO_3	15	FeCl_3	BaCl_2	MnSO_4
4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Na_2S	16	Na_3PO_4	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
5	Na_2SiO_3	CoCl_2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	17	Na_2CO_3	Na_2S	CuSO_4
6	CH_3COOK	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	K_3PO_4	18	ZnCl_2	K_2CO_3	Li_2S
7	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	FeCl_3	Na_2SiO_3	19	CuSO_4	BaS	MnCl_2
8	K_2S	Na_2CO_3	ZnSO_4	20	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	FeCl_3	NiSO_4
9	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	NaCl	21	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Na_2SO_3	KCN
10	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Rb_2S	NH_4Cl	22	ZnSO_4	MnSO_4	K_3PO_4
11	FeSO_4	CuCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	23	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	K_2SO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
12	Na_2SiO_3	ZnSO_4	K_3PO_4	24	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	NH_4Cl	CuCl_2

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Некоторые химические реакции протекают без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (реакции обмена). Степенью окисления называют, условный электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы обобществленная пара электронов перешла к более электроотрицательному атому. В реакциях присоединения, разложения и замещения происходит изменение состояния окисления атомов реагирующих веществ. Поэтому реакции, в которых происходит изменение степени окисления элементов, образующих молекулы реагирующих веществ, называют окислительно-восстановительными. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями. А сам процесс отдачи электронов называется окислением. При окислении степень окисления элемента повышается. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями, а процесс присоединения электронов называется восстановлением. Уравнения, которые выражают процессы окисления и восстановления, называются электронными уравнениями.

Вещества, в состав которых входит элемент в наивысшей степени окисления проявляют только окислительные свойства. Высшая степень окисления элемента, как правило, равна номеру группы периодической системы элементов, в которой он расположен. Вещества, которые содержат элемент в низшей степени окисления, проявляют только восстановительные свойства. Для неметаллических элементов низшая степень окисления рассчитывается как (номер группы ПСЭ минус 8). Веществам, которые содержат элемент в промежуточной степени окисления, свойственны как окислительные, так и восстановительные свойства.

Поскольку изменение степени окисления атома может произойти только в результате присоединения или отдачи электронов, то окислительно-восстановительные реакции можно определить как реакции, в которых происходит переход электронов от одних атомов к другим.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные реакции, внутримолекулярные реакции, реакции диспропорционирования.

Окислительно-восстановительные реакции подчиняются не только закону сохранения массы, но и закону сохранения электрического заряда, согласно которому число электронов, отданных в данной реакции восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Поэтому подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций осуществляют с таким расчетом, чтобы установился баланс электронов.

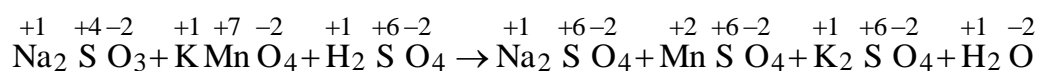
Метод электронного баланса

При составлении уравнений таким методом:

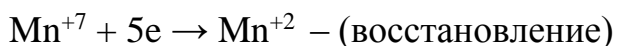
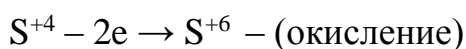
- Записывают схему реакции:



- Определяют атомы каких элементов изменяют степень окисления:



- Составляют электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



- Умножают полученные электронные уравнения на наименьшие множители для установления баланса по электронам:



- Переносят коэффициенты из электронного уравнения в молекулярное уравнение реакции:



Проверяют выполнение закона сохранения массы (число атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения должно быть одинаковым) и, если требуется, вводят новые или изменяют полученные коэффициенты:



Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя вычисляется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности

$$M(f_{\text{ЭКВ}}(X)X) = f_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot M(X)$$

где $M(f_{\text{ЭКВ}}(X)X)$ – молярная масса эквивалента.

$f_{\text{ЭКВ}}$ – фактор эквивалентности; $M(X)$ – молярная масса вещества.

Фактор эквивалентности $f_{\text{ЭКВ}}$ окислителя (восстановителя) – это величина, обратно пропорциональная числу принятых или отданных электронов в данной окислительно-восстановительной реакции.

6.1. Контрольные задания

С помощью метода электронного баланса определить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции. Указать окислитель и восстановитель в химической реакции. Вычислить молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя (таблица 6.1).

Таблица 6.1

Вариант	Уравнения окислительно-восстановительной реакции
1	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
4	$\text{HgS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5	$\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
7	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{KJ} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{KCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{J}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HJO}_3 + \text{HCl}$
12	$\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{S} + \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{p})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{HCl} + \text{Al} \rightarrow \text{MoCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{KMnO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + \text{NH}_3 + \text{KOH}$
21	$\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
22	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимия изучает окислительно-восстановительные процессы, которые могут служить источником электрической энергии, и окислительно-восстановительные процессы, которые протекают при участии электрической энергии.

Так как процессы перехода ионов металлического элемента в раствор или из раствора на металлический элемент – это процессы окисления или восстановления, то потенциал называют электродным или окислительно-восстановительным. Условно его обозначают $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Величина и знак равновесного электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации его ионов, температуры. Если условия протекания реакции, отличаются от стандартных, то численное значение электродного потенциала металла вычисляют по формуле Нернста:

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

где $E_{Me^{n+}/Me}$ – электродный потенциал металла в В; $E^0_{Me^{n+}/Me}$ – стандартный электродный потенциал металла; n – число электронов, отдаваемых металлом при превращении его в ион или принимаемых ионом металла при превращении его в нейтральный атом.

Устройства, которые превращают энергию химических окислительно-восстановительных реакций в электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*. Для прохождения окислительно-восстановительной реакции необходим контакт между частицами окислителя и восстановителя. Для гальванических элементов можно использовать два металла, которые не растворяются в воде. Они называются гальванической парой. Электрод, у поверхности которого идет окисление, называют *анодом*; электрод, у поверхности которого идет процесс восстановления – *катодом*. Электроны всегда перемещаются от более активного металла к менее активному, т.е. в направлении – от анода к катоду.

Любой гальванический элемент можно представить условной схемой. Принято записывать более электроотрицательный электрод слева, затем раствор, в который он погружен. Далее записывают раствор, контактирующий со вторым, более электроположительным электродом, и второй электрод. Границу раздела между электродом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, между различными растворами – двумя вертикальными чертами.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (электродвижущая сила – ЭДС) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой. ЭДС (ΔE) любого гальванического элемента определяется общей формулой:

$$\Delta E = E_k - E_a$$

где E_k , E_a – электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде.

ЭДС гальванического элемента всегда имеет положительное значение.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита и сопровождающийся разложением расплавленного или растворенного вещества или воды.

Электролиз сопровождается превращением электрической энергии в химическую. Как и в случае гальванического элемента, на аноде происходит

окисление, а на катоде – восстановление. Но при электролизе – электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока, называется анодом, к отрицательному – катодом.

Электролизу можно подвергать многие вещества в расплавленном состоянии и водные растворы электролитов. Плавление так же, как и растворение, разрушая кристаллическую решетку вещества, делает подвижными ионы, которые до этого были связаны в твердом кристалле, и дает им возможность перемещаться в электрическом поле.

Электролиз растворов электролитов более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды – восстановления на катоде и окисления на аноде.

Процессы, протекающие на катоде при электролизе водных растворов электролитов

Данные процессы не зависят от материала катода, а зависят от положения металла в ряду стандартных электродных потенциалов

Катионы, образованные металлами средней активности	Катионы, образованные активными металлами
<p>Между Al^{3+} и H_2 Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} Восстанавливаются совместно с молекулами H_2O $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$</p>	<p>От Li^+ до Al^{3+} (включительно) Li^+, Cs^+, Rb^+, K^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+ Не восстанавливаются. Идет восстановление молекулы H_2O $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$</p>
<p>Катионы водорода H^+ Восстанавливаются только при электролизе растворов кислот $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$</p>	<p>Катионы, образованные малоактивными металлами Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pt^{2+}, Au^{3+} Восстанавливаются только катионы металлических элементов $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$</p>

Характер окислительных процессов зависит от материала электрода и природы анионов. Различаются нерастворимые (инертные) и растворимые

(активные) электроды. Инертные электроды изготавливаются обычно из графита, угля, платины. В процессе электролиза они химически не изменяются, а служат для передачи электронов во внешнюю цепь.

При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, серебра, никеля и других металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого изготовлен анод. Масса анода уменьшается. Кислотные остатки остаются в растворе.

**Процессы, протекающие на аноде при электролизе
водных растворов электролитов**

Анод нерастворимый (инертный)	
Анионы бескислородных кислот $\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$. Окисляются $\text{A}_n^{m-} - m\text{e}^- \rightarrow \text{A}_n$	Анионы оксокислот $\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ Окисляются молекулы H_2O $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
Анионы OH^- Окисляются только при электролизе растворов щелочей $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Анионы F^- Окисляются молекулы H_2O $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
Анод растворимый (активный)	
Анионы не окисляются. Идет окисление атомов металла анода. Катионы Me^{n+} переходят в раствор. Масса анода уменьшается $\text{Me}^0 - n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$	

7.1. Контрольные задания

7.1.1. Из двух электродов (таблица 7.1.) при нормальных условиях, составить схему гальванического элемента и указать:

- какой электрод будет анодом, какой катодом;
- какие окислительно-восстановительные реакции происходят на каждом из электродов;
- как изменится масса каждого электрода при работе гальванического элемента;
- в каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи гальванического элемента;
- рассчитать ЭДС гальванического элемента.

Таблица 7.1

Вариант	Электроды	Значения стандартных электродных потенциалов, В	Концентрация раствора электролита, моль/дм ³	Вариант	Электроды	Значения стандартных электродных потенциалов, В	Концентрация раствора электролита, моль/дм ³
1	2	3	4	1	2	3	4
1	Mg ²⁺ /Mg Cr ³⁺ /Cr	-2,36 -0,75	10 ⁻² 10 ⁻⁶	13	Mg ²⁺ /Mg Ag ⁺ /Ag	-2,36 +0,79	10 ⁻² 10 ⁻³
2	Pb ²⁺ /Pb Zn ²⁺ /Zn	-0,13 -0,76	10 ⁻² 10 ⁻¹	14	Fe ²⁺ /Fe Al ³⁺ /Al	-0,44 -1,67	10 ⁻² 10 ⁻³
3	Ca ²⁺ /Ca Al ³⁺ /Al	-2,87 -1,67	10 ⁻⁴ 10 ⁻⁶	15	Sn ²⁺ /Sn Cu ²⁺ /Cu	-0,14 +0,34	10 ⁻⁴ 10 ⁻²
4	Cr ³⁺ /Cr Cu ²⁺ /Cu	-0,75 +0,34	10 ⁻³ 10 ⁻²	16	Mn ²⁺ /Mn Sn ²⁺ /Sn	-1,18 -0,14	10 ⁻¹ 10 ⁻²
5	Pb ²⁺ /Pb Hg ²⁺ /Hg	-0,13 +0,85	10 ⁻¹ 10 ⁻²	17	Al ³⁺ /Al Hg ²⁺ /Hg	-1,67 +0,85	10 ⁻⁶ 10 ⁻¹
6	Pb ²⁺ /Pb Al ³⁺ /Al	-0,13 -1,67	10 ⁻⁴ 10 ⁻⁶	18	Cr ³⁺ /Cr Ag ⁺ /Ag	-0,75 +0,79	10 ⁻⁶ 10 ⁻¹
7	Fe ²⁺ /Fe Zn ²⁺ /Zn	-0,44 -0,76	10 ⁻¹ 10 ⁻²	19	Cu ²⁺ /Cu Zn ²⁺ /Zn	+0,34 -0,76	10 ⁻¹ 10 ⁻²
8	Cd ²⁺ /Cd Mg ²⁺ /Mg	-0,40 -2,36	10 ⁻³ 10 ⁻⁴	20	Cd ²⁺ /Cd Ag ⁺ /Ag	-0,40 +0,79	10 ⁻⁴ 10 ⁻²
9	Mg ²⁺ /Mg Bi ³⁺ /Bi	-2,36 -0,21	10 ⁻³ 10 ⁻²	21	Mg ²⁺ /Mg Ni ²⁺ /Ni	-2,36 -0,25	10 ⁻⁴ 10 ⁻²
10	Ca ²⁺ /Ca Cr ³⁺ /Cr	-2,87 -0,75	10 ⁻⁶ 10 ⁻¹	22	Cd ²⁺ /Cd Mg ²⁺ /Mg	-0,40 -2,36	10 ⁻² 10 ⁻⁴
11	Fe ²⁺ /Fe Ag ⁺ /Ag	-0,44 +0,79	10 ⁻² 10 ⁻³	23	Fe ²⁺ /Fe Co ²⁺ /Co	-0,44 -0,28	10 ⁻² 10 ⁻³
12	Zn ²⁺ /Zn Co ²⁺ /Co	-0,76 -0,28	10 ⁻² 10 ⁻⁶	24	Ni ²⁺ /Ni Zn ²⁺ /Zn	-0,25 -0,76	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁴

7.1.2. Составить уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водных растворов электролитов (таблица 7.2) на инертных электродах и с растворимым анодом.

Таблица 7.2

Вариант	Электролиты			Вариант	Электролиты		
1	Pb(NO ₃) ₂	CuSO ₄	Ba(OH) ₂	13	H ₃ PO ₄	Na ₂ SO ₄	CuCl ₂
2	KNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaI	14	NaNO ₃	CoSO ₄	FeCl ₂
3	ZnSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	AgNO ₃	15	CuSO ₄	KCl	AgNO ₃
4	CoCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	BaS	16	CuCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	NaBr
5	KI	FeCl ₂	ZnSO ₄	17	NaBr	Al ₂ (SO ₄) ₃	SnCl ₂
6	ZnCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	18	CuCl ₂	KOH	NaNO ₃
7	Sn(NO ₃) ₂	CrCl ₃	KBr	19	ZnSO ₄	MgCl ₂	Na ₂ CO ₃
8	Cr ₂ (SO ₄) ₃	MnCl ₂	NaOH	20	SnCl ₂	NiSO ₄	NaI
9	Zn(NO ₃) ₂	CdSO ₄	KI	21	H ₂ CO ₃	CH ₃ COONa	NiCl ₂
10	MgCl ₂	Ni(NO ₃) ₂	NaF	22	AgNO ₃	NaCl	ZnSO ₄
11	CoSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	BaCl ₂	23	Na ₃ PO ₄	CuSO ₄	MnCl ₂
12	Al ₂ (SO ₄) ₃	KCl	AgNO ₃	24	K ₂ SO ₄	Cr ₂ (SO ₄) ₃	KBr

8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Все элементы периодической системы Д. И. Менделеева условно делят на две группы: металлы и неметаллы. К металлам в большинстве случаев относятся элементы, на внешнем электронном слое которых имеется один, два или три валентных электрона:

- 1) все *s* – элементы, за исключением водорода и гелия;
- 2) все *d* –, *f* – элементы;
- 3) *p* – элементы третьей группы, за исключением бора;
- 4) некоторые *p* – элементы IV и V групп, расположенные в шестом и седьмом периодах: олово, свинец, сурьма и висмут.

Все реакции с участием металлов являются окислительно-восстановительными. Если атомы неметаллических элементов отдают или присоединяют электроны, то атомы металлических элементов их только

отдают, образуя положительно заряженные ионы. Поэтому они всегда выступают в роли восстановителей.

Металлы могут окисляться растворами, содержащими катионы менее активных металлических элементов. При этом менее активные металлы восстанавливаются из ионов, а более активные превращаются в ионы и переходят в раствор.

Все металлы по признаку активности можно расположить в ряд, который называют рядом стандартных электродных потенциалов (РСЭП). В ряд активности помещен также водород, который, как и металлы, отдает электрон, образуя положительно заряженный ион.

На основании РСЭП можно сделать три основных заключения о химическом поведении металлов:

1) металл вытесняет из растворов солей другие металлы, расположенные в РСЭП правее него и может сам быть вытеснен металлами, расположенными левее;

2) все металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот-неокислителей (разбавленные серная и соляная кислоты), кроме азотной кислоты;

3) чем левее находится металл, тем он активнее, тем более сильным восстановителем он является, и тем труднее восстанавливаются его ионы.

Соляная кислота HCl может окислять вещества только ионами H⁺, поэтому ею окисляются лишь активные (Al, Zn) и умеренно активные (Fe, Sn) металлы с образованием хлоридов и выделением свободного водорода. При этом образуются ионы металлических элементов не с максимальным, а промежуточным зарядом CrCl₃, FeCl₂, SnCl₂. Очень активные металлы (Na, K, Ca, Ba) окисляются водой



Разбавленная (<10 %) серная кислота действует на металл аналогично соляной.

Концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации являются кислотами-окислителями.

В концентрированной серной кислоте (H₂SO_{4(к)}) окислителем является ион серы S⁺⁶, поэтому продуктами ее восстановления становятся SO₂, S, H₂S в зависимости от восстановительной активности металла. H₂SO_{4(к)} энергично окисляет металлы. Некоторые из них сразу покрываются плотной пленкой

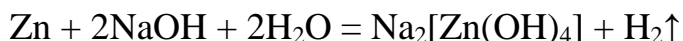
оксида, предохраняющей их от дальнейшего окисления, т. е. происходит пассивация металла. Например, железо пассивируется серной кислотой при концентрации >75 %.

В растворе HNO_3 окислителем всегда является атом азота N^{+5} , поэтому при восстановлении азотной кислоты металлами выделяются соединения азота: NO_2 – при взаимодействии с концентрированными растворами, NO – при умеренном разбавлении кислоты. В очень разбавленных растворах HNO_3 восстанавливается активными металлами до NH_3 . При этом аммиак остается в растворе в связанном состоянии в виде NH_4NO_3 . Азотная кислота и концентрированная серная кислота могут окислять металлы до более высоких степеней окисления, чем соляная. Например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

$\text{HNO}_3(\text{к})$ при смешивании с $\text{HCl}(\text{к})$ в соотношении 1:3 по объему, образует раствор называемый “царской водкой”, в котором растворяются Au и Pt .



Реакции взаимодействия между металлами и растворимыми основаниями немногочисленны. Только металлы образующие амфотерные оксиды и гидроксиды реагируют со щелочами. При этом выделяется H_2 и образуется соль (в растворах – комплексная, в расплавах – средняя). Исключение составляет Fe и Cr , которые в отличие от их амфотерных оксидов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 и гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, со щелочами не взаимодействуют.



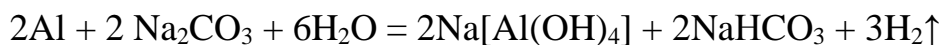
Металлы могут вступать в реакции взаимодействия с растворами солей. Более активный металл (металл с более отрицательным значением электродного потенциала) вытесняет из раствора соли менее активный металл:



Однако при взаимодействии металлов с растворами солей следует учитывать возможность изменения pH среды и образование свободной кислоты или щелочи за счет протекания гидролиза данных солей. Так, например, реакция взаимодействия алюминия с раствором натрий карбоната не должна происходить, так как натрий является более активным металлом, чем алюминий. Но в результате гидролиза натрий карбоната образуется свободная щелочь:



которая и реагирует с алюминием. Суммарная реакция взаимодействия алюминия с натрий карбонатом имеет вид:



8.1. Контрольные задания

Проанализировать и написать уравнения химических реакций взаимодействия металла, приведенного в таблице 8.1: с водой; с разбавленными кислотами HCl и H₂SO₄; с концентрированной H₂SO₄; с разбавленной и концентрированной HNO₃; с раствором щелочи (NaOH + H₂O), если такие происходят.

Таблица 8.1

Вариант	Металл	Вариант	Металл	Вариант	Металл	Вариант	Металл
1	Be	7	Fe	13	Mn	19	Ag
2	Cr	8	Ni	14	Al	20	Mo
3	Co	9	Pb	15	Bi	21	Ba
4	Cu	10	Cd	16	Ti	22	Bi
5	Zn	11	Sn	17	Mg	23	Sb
6	Ca	12	Na	18	K	24	Li

9. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – это процесс самопроизвольного физико-химического взаимодействия металла с окружающей средой, который приводит к изменению свойств данного металла, среды или технической системы.

Основной причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в агрессивных средах, поэтому большая часть металлов в земной коре находятся в окисленном состоянии в виде различных химических соединений.

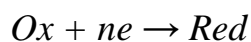
По механизму взаимодействия металла с агрессивной средой различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия происходит при непосредственном взаимодействии окислителя и металла, в том случае, когда отсутствует возможность конденсации влаги на межфазовой границе. Она не сопровождается возникновением электрического тока.

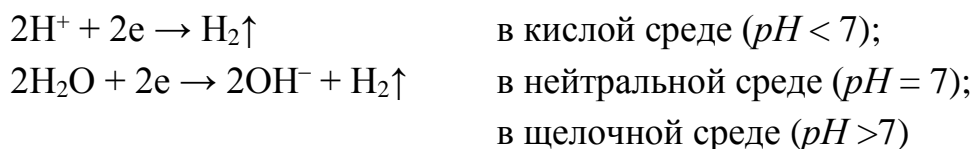
Электрохимическая коррозия возникает в электропроводящих средах, в большинстве случаев в присутствии влажного воздуха: в водных растворах электролитов; в атмосфере под пленкой влаги на поверхности; в грунте; в расплавах электролитов. Электрохимическая коррозия обусловлена образованием на поверхности металла макро- или микрогальванических элементов. Причиной возникновения первых является непосредственный контакт металлов, которые отличаются значениями электродных потенциалов. Микрогальванические элементы образуются вследствие наличия примесей, механических или химических неоднородностей на поверхности металла или в приповерхностной зоне коррозионной среды. На поверхности металла или примесей, которые имеют меньшее значение электродного потенциала, происходит анодная реакция окисления металла с переходом его ионов в коррозионную среду:



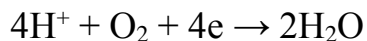
А на поверхности металла или примесей, которые имеют более положительное значение электродного потенциала, – катодная реакция восстановления компонентов коррозионной среды (окислителей *Ox*):



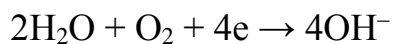
В зависимости от природы металла и состава коррозионной среды различают коррозию с водородной или кислородной деполяризацией. В случае коррозии с водородной деполяризацией в зависимости от кислотности среды (*pH*) происходят следующие катодные реакции, в ходе которых выделяется водород:



Коррозия с кислородной деполяризацией сопровождается поглощением кислорода и катодные реакции в данном случае имеют вид:



в кислой среде ($pH < 7$);



в нейтральной среде ($pH = 7$);

в щелочной среде ($pH > 7$)

Условием самопроизвольного протекания коррозионного процесса является положительное значение ЭДС.

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$$

где $E_{\text{к}}$, $E_{\text{а}}$ – потенциалы катодной и анодной реакции соответственно.

Потенциал анодной реакции, если она протекает при стандартных условиях, равен стандартному электродному потенциалу металла ($E_{\text{M}^{n+}}^0$). Если условия коррозионного процесса отличаются от стандартных, то потенциал анодной реакции рассчитывается по формуле Нернста:

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

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартное (табличное) значение электродного потенциала; n – число валентных электронов; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металлического элемента в растворе, моль/дм³.

Для катодного процесса электродный потенциал рассчитывается по формулам:

– коррозия с водородной деполяризацией

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 pH$$

– коррозия с кислородной деполяризацией

$$E_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 pH$$

9.1. Контрольные задания

9.1.1. Определить возможность разрушения металла (таблица 9.1), с водородной и кислородной деполяризацией при заданных значениях pH и концентрации металла (C_m) коррозионной среды.

Таблица 9.1

Вариант	Металл	C_m , моль/л	pH	Вариант	Металл	C_m , моль/л	pH
	Cu	10^{-1}	5	13	Ni	10^{-4}	6
2	Ti	10^{-4}	1	14	Zn	10^{-2}	9
3	Be	10^{-3}	2	15	Fe	10^{-4}	5
4	Co	10^{-2}	6	16	Cd	10^{-3}	4
5	Fe	10^{-4}	3	17	Al	10^{-3}	8
6	Mn	10^{-4}	3	18	Pb	10^{-2}	7
7	Pb	10^{-2}	1	19	Sn	10^{-4}	10
8	Cd	10^{-6}	7	20	Cr	10^{-3}	3
9	Al	10^{-2}	4	21	Bi	10^{-6}	4
10	Fe	10^{-1}	6	22	Mg	10^{-2}	2
11	Zn	10^{-4}	5	23	Fe	10^{-6}	3
12	Ni	10^{-3}	10	24	Ag	10^{-5}	8

9.1.2. Для метала (таблица 9.2), определить контакт с каким из металлов вызывает наибольшую скорость коррозии основного метала в кислой среде.

Рассчитать ЭДС для каждой пары металлов при стандартных условиях и составить схемы гальванических элементов.

Таблица 9.2

Вариант	Основной металл	Контактируемые металлы			Вариант	Основной металл	Контактируемые металлы		
1	Al	Cu	Mg	Ni	13	Fe	Al	Zn	Ni
2	Ni	Fe	Mn	Bi	14	Ag	Au	Hg	Mg
3	Sn	Zn	Cu	Fe	15	Be	Mn	Cd	Cu
4	Zn	Fe	Mn	Pb	16	Bi	Al	Ag	Ni
5	Fe	Cu	Al	Cr	17	Co	Bi	Mn	Cu
6	Cr	Ba	Sb	Ni	18	W	Cd	Pb	Cu
7	Cd	Ag	Pd	Co	29	Pb	Zn	Ag	Bi
8	Mn	Ba	Cr	Ni	20	Zn	Ni	Mg	Sn
9	Sb	Ag	Pd	Co	21	Cd	Mn	Bi	Cr
10	Mg	Ba	Al	Cr	22	Ni	Mg	Zn	Pb
11	Cr	Fe	Mn	Mg	23	Cd	Cu	Sn	Mn
12	Fe	Ni	Co	Zn	24	Ag	Mn	Ni	Al

ПРИЛОЖЕНИЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Таблица П.1

Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль К	Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль К)
O _{2(г)}	0	205,04	CS _{2(р)}	88,7	151,0
F _{2(г)}	0	202,9	SO _{2(г)}	-296,9	248,1
CaO _(к)	-635,5	39,7	PCl _{5(г)}	-366,0	364,5
CO _(г)	-110,52	197,54	PCl _{3(г)}	-287,02	311,7
CO _{2(г)}	-393,51	213,08	Al ₂ O _{3(к)}	-1676,0	50,92
C _(к)	0	5,74	NH ₄ Cl _(к)	-314,2	95,8
CCl _{4(г)}	-102,93	309,74	NaOH _(р)	-470	48,1
CH _{4(г)}	-74,86	186,19	NaH _(к)	-56,4	188
I _{2(к)}	0	116,15	N ₂ H _{4(г)}	95,40	238,36
CF _{4(г)}	-933,7	216,6	Na ₂ SO _{3(к)}	-1090	146,0
COCl _{2(г)}	-220,3	283,9	C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,4
HCl _(г)	-91,8	186,8	Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	87,4
H ₂ O _{2(р)}	-191,4	142,4	Fe _(к)	0	27,15
H _{2(г)}	0	130,52	Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1	146,2
H ₂ O _(р)	-187,8	100,5	SiO _{2(к)}	-908,3	42,7
H ₂ O _(г)	-241,82	188,72	PbO _(к)	-219,3	66,2
N _{2(г)}	0	199,9	PbS _(к)	-100,4	91,2
CaCO _{3(к)}	-1206,9	92,6	Al ₂ O _{3(к)}	-1676,0	50,92
N ₂ O _(г)	82,1	220,0	Al ₂ (SO ₄) _{3(к)}	-3442,2	239,2
NH _{3(г)}	-46,19	192,6	CaC _{2(к)}	-62,8	70,3
H ₂ S _(г)	-21,0	205,7	CaO _(к)	-635,5	39,7
S _(к)	0	31,9	MnO _{2(к)}	-521,5	53,1
SO _{3(г)}	-396,1	256,4	Mn _(к)	0	32,0
NO _(г)	90,25	210,6	ZnO _(к)	-350,6	43,64
NOCl _(г)	52,5	261,5	ZnS _(к)	-205,4	57,74
NO ₂	33,0	240,2	H ₂ SO _{4(р)}	-814,2	156,9
(NH ₄) ₂ SO _{4(к)}	-1180,0	220,0	Al _(к)	0	28,35
Cr ₂ O ₃	-1140,6	81,2	HF _(г)	-268,6	173,5
CaF _{2(к)}	-1214,6	68,9	MgO _(к)	-601,8	26,9
MgCO _{3(к)}	-1113,0	65,7	Cl ₂	0	222,9

РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, (E°, В)

Таблица П.2

Металл	E°	Металл	E°	Металл	E°	Металл	E°
Li ⁺ /Li	-3,045	Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Tc ²⁺ /Tc	+0,400
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Pu ³⁺ /Pu	-2,073	Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Co ³⁺ /Co	+0,330
K ⁺ /K	-2,924	Th ⁴⁺ /Th	-1,900	Ga ³⁺ /Ga	-0,529	Ru ²⁺ /Ru	+0,450
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Np ³⁺ /Np	-1,860	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Cu ⁺ /Cu	+0,521
Ra ²⁺ /Ra	-2,916	Be ²⁺ /Be	-1,847	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Rh ²⁺ /Rh	+0,600
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	U ³⁺ /U	-1,800	In ³⁺ /In	-0,343	Os ²⁺ /Os	+0,700
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Hf ⁴⁺ /Hf	-1,700	Co ²⁺ /Co	-0,277	Tl ³⁺ /Tl	+0,710
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Al ³⁺ /Al	-1,663	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,789
Na ⁺ /Na	-2,714	Zr ⁴⁺ /Zr	-1,529	Sn ²⁺ /Sn	-0,139	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Ac ³⁺ /Ac	-2,600	Ti ²⁺ /Ti	-1,210	Pb ²⁺ /Pb	-0,126	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,800
La ³⁺ /La	-2,522	V ²⁺ /V	-1,186	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
Ce ³⁺ /Ce	-2,480	Mn ²⁺ /Mn	-1,179	H₂⁺/2H	0,000	Pd ²⁺ /Pd	+0,987
Nd ³⁺ /Nd	-2,431	Ta ³⁺ /Ta	-1,126	Bi ³⁺ /Bi	+0,215	Ir ³⁺ /Ir	+1,150
Y ³⁺ /Y	-2,372	Nb ³⁺ /Nb	-1,100	Sb ³⁺ /Sb	+0,240	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Re ³⁺ /Re	+0,300	Au ³⁺ /Au	+1,498
Lu ³⁺ /Lu	-2,250	V ³⁺ /V	-0,835	Cu ²⁺ /Cu	+0,337	Au ⁺ /Au	+1,692

Список литературы

1. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособ. для вузов / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1987. – 272 с.
2. Пилипенко А.Т. Справочник по элементарной химии / А. Т. Пилипенко – 2–е изд., перераб. и доп. – К. : Наук. думка, 1978, – 544 с.
3. Рыщенко И. М. Химия – от школы к вузу : учеб. пособ. для выпускников средних учебных заведений, лицеев, колледжей и гимназий / И. М. Рыщенко, А. Н. Бутенко, В. И. Булавин, Т. А. Оприщенко. – Х. : НТУ “ХПИ“, 2002. – 296 с.
4. Павлов Н. Н. Неорганическая химия : учеб. для технол. спец. вузов. / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1986. – 336 с.
5. Оганесян Э. Т. Неорганическая химия : учеб. – 2 – е изд., перераб. и доп. / Э. Т. Оганесян, А. З. Книжник. – М.: Медицина, 1989. – 384 с.
6. Делимарский Ю. К. Неорганическая химия. (Избранные главы) / Ю. К. Делимарский. – К. : Вища школа, 1973. – 196 с.
7. Бутенко А. М. Хімія s – елементів : навч. посіб. для студ. хімічних спеціальностей заочного навчання / А. М. Бутенко– Х. : ХДПУ, 1999. – 225 с.

Содержание

Введение	3
1. Важнейшие классы неорганических соединений	3
2. Строение атома	8
3. Химическая термодинамика.....	11
4. Химическая кинетика и химическое равновесие	13
5. Реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей.....	17
6. Окислительно-восстановительные реакции	21
7. Электрохимические процессы	24
8. Химические свойства металлов	29
9. Коррозия металлов	32
Приложения	37
Список литературы.....	39

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

та контрольні завдання для організації самостійної роботи та вивчення курсу “Загальної та неорганічної хімії” для студентів усіх спеціальностей нехімічних факультетів заочної форми навчання

Російською мовою

Укладачі: МЕЛЬНИК ТАМАРА ВАСИЛІВНА
АСЕСВА ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

Відповідальний за випуск В.І. Булавін

Роботу по друку рекомендував проф. А.М. Бутенко

В авторській редакції

План 2012, поз. 202.

Підп. до друку Формат 60x84 1/16. Папір офісний. Riso – друк.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. Наклад. 100 прим. Зам. № . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП» .

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №3657 від 24.12.09 2010 р.

61002. Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ «ХП». 61002, Харків, вул..Фрунзе. 21