

Классы неорганических соединений

Задание 1.

1. Назовите соединения А, В и С (табл. 1). К каким классам соединений они относятся?

2. Определите степень окисления подчёркнутого элемента в соединении В.

3. Напишите уравнения реакций, характеризующих свойства соединения С.

Приведите уравнения реакций получения соединения С.

Таблица 1

Номер варианта	A	B	C
1	KHSO ₃ , Al(OH) ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	SeO ₂
2	CuO, H ₃ PO ₄	KHSO ₄	Zn(OH) ₂
3	(BeOH) ₂ CO ₃ , P ₂ O ₅	NH ₄ NO ₃	H ₂ CO ₃
4	HNO ₃ , K ₂ HBO ₃	L ₂ O ₅	Cu(OH) ₂
5	H ₂ WO ₄ , CuOHNO ₃	FeCO ₃	KOH
6	Na ₃ AsO ₄ , H ₂ S	(CuOH) ₂ SO ₄	Al(OH) ₃
7	NaH ₂ AsO ₃ , HBr	Ca ₃ (PO ₄) ₂	NaOH
8	CuOH, Ca(HCO ₃) ₂	HClO ₄	Cu(NO ₃) ₂
9	FeO, Na ₃ PO ₄	CuOHNO ₃	H ₂ SO ₄
10	Cd(OH) ₂ , Fe ₂ O ₃	ZnCO ₃	K ₂ O
11	SiO ₂ , Zn(OH) ₂	Li ₂ SO ₄	HClO ₄
12	CrO ₃ , Al(OH)Cl ₂	NaCrO ₂	HMnO ₄
13	B ₂ O ₃ , NaAlO ₂	HNO ₂	Cr(OH) ₃
14	Fe(OH) ₃ , ZnCO ₃	GeOHCl ₃	HCl
15	Ba(OH) ₂ , NH ₄ NO ₃	NaHSO ₃	ZnO
16	KOH, LiHSO ₄	HClO ₃	MgO
17	Al(OH) ₂ Cl, HI	K ₂ CrO ₄	BaO
18	FeOH(NO ₃) ₂ , H ₂ S	BaSO ₄	CsOH
19	HClO ₄ , NiO	CaCO ₃	Be(OH) ₂
20	Mg(OH) ₂ , CuS	CrO ₃	H ₃ PO ₄
21	KHS, SeO ₃		SO ₂
22	(NH ₄) ₂ SO ₄ , Sr(OH) ₂	H ₃ AsO ₄	Na ₂ O

Окончание табл. 1

Номер варианта	A	B	C
23	N ₂ O ₅ , Ni ₃ (PO ₄) ₂	NaH ₂ BO ₃	Pt(OH) ₂
24	H ₂ SiO ₃ , NaHCO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ca(OH) ₂
25	Fe(OH) ₂ , H ₂ MoO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	SiO ₂
26	Cr(OH)SO ₄ , Cl ₂ O ₇	HClO	Cd(OH) ₂
27	AgNO ₃ , Fe(OH) ₂	HBrO ₃	P ₂ O ₅
28	Mn ₂ O ₇ , Sn(OH) ₂ Cl ₂	KHSO ₃	H ₂ SeO ₃
29	HMnO ₄ , KNO ₂	Zn(OH)NO ₃	CaO
30	BeO, Ca(ClO ₄) ₂	H ₂ CrO ₄	Ba(OH) ₂

Задание 2.

Напишите уравнение реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения. Уравнения реакций, протекающих в растворах, изобразите в ионной и сокращённой ионной формах. Назовите все соединения.

- 1) K → KOH → KHCO₃ → K₂CO₃ → K₂SO₄ → KCl
- 2) Ca → CaH₂ → Ca(OH)₂ → Ca(HCO₃)₂ → CaCO₃ → CaCl₂
- 3) FeCl₂ → Fe(OH)₂ → FeSO₄ → Fe → FeCl₂
- 4) P → P₄O₁₀ → H₃PO₄ → Na₃PO₄ → Ca₃(PO₄)₂
- 5) N₂ → NH₃ → (NH₄)₂SO₄ → NH₄Cl → NH₃ → NH₄NO₃
- 6) KBr → Br₂ → HBr → NaBr → AgBr
- 7) BeO → BeCl₂ → Be(OH)₂ → BeOHC_l

↓



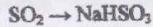
- 8) Sn → SnCl₂ → SnOHC_l → Sn(OH)₂ → Sn(NO₃)₂
- 9) Cr → Cr₂O₃ → CrCl₃ → Cr(OH)₃ → Cr(CH₃COO)₃

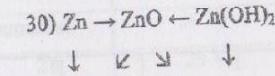
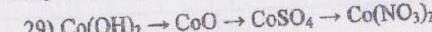
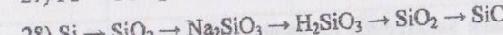
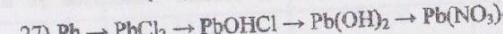
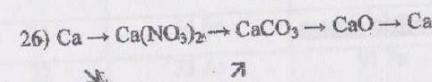
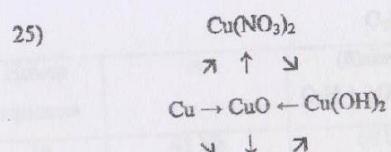
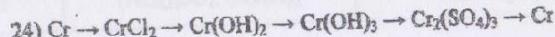
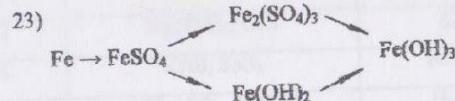
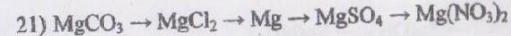
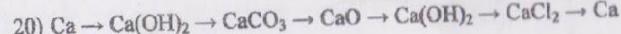
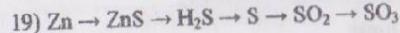
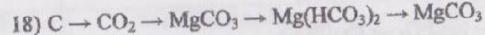
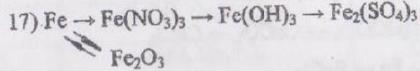
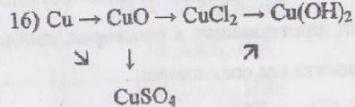
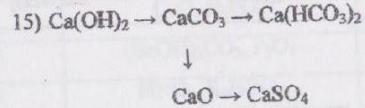
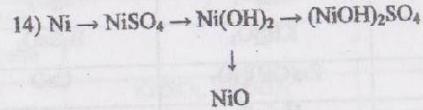
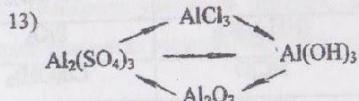
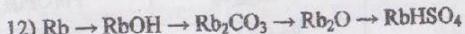
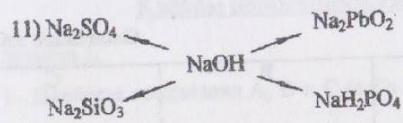
↓



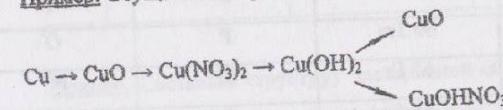
- 10) S → FeS → H₂S → KHS

↓



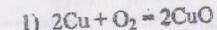


Пример. Осуществите превращения по схеме

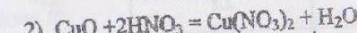


Уравнения реакций, протекающих в растворах, изобразите в ионной и сокращённой ионной формах. Назовите соединения.

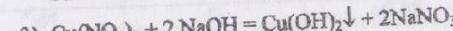
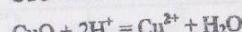
Решение.



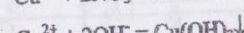
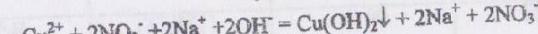
оксид меди (II)



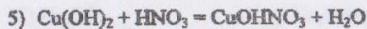
нитрат меди (II)



гидроксид меди (II)



оксид меди (II)



гидроксонитрат меди(II)



Строение атома

Задание.

1. Составьте структуру электронной оболочки атомов элементов А и Б (табл. 2).

2. Покажите распределение электронов по ячейкам для атомов В и иона Г. Подсчитайте для них ковалентность.

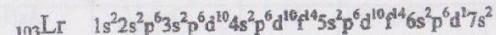
Таблица 2

Номер варианта	A	Б	В	Г
1	40 Zr	71 Lu	C	Mg ²⁺
2	31 Ga	69 Tm	P	O ⁻
3	34 Se	68 Er	Cl	N ²⁺
4	93 Np	33 As	B	S ²⁻
5	25 Mn	96 Cm	O	Se ²⁻
6	30 Zn	63 Eu	Na	P ³⁺
7	27 Co	92 U	Be	Cl ³⁺
8	42 Mo	90 Th	Mo	F ⁻
9	35 Br	100 Fm	Li	S ²⁺
10	38 Sr	85 At	N	Cl ⁻
11	26 Fe	83 Bi	P	N ⁺
12	59 Pr	49 In	F	C ²⁺
13	28 Ni	84 Po	O	Na ⁺
14	51 Sb	89 Ac	S	N ³⁺
15	22 Ti	99 Es	Ne	Be ²⁺
16	52 Te	88 Ra	K	Cl ⁻
17	73 Ta	37 Rb	C	Mg ²⁺
18	24 Cr	97 Bk	S	B ³⁺

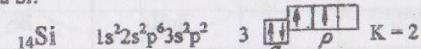
Номер варианта	A	Б	В	Г
19	41 Nb	68 Er	C	O ²⁻
20	31 Ga	93 Np	P	Mg ²⁺
21	34 Se	95 Am	Cl ⁻	S ²⁺
22	33 As	91 Pa	B	N ²⁺
23	25 Mn	94 Pu	O	P ³⁺
24	32 Ge	98 Cf	Na	Se ²⁺
25	27 Co	66 Dy	Be	P ⁺
26	42 Mo	63 Eu	Mg	Cl ³⁺
27	36 Kr	85 At	Al	Cl ⁻
28	23 V	101 Md	Si	Cl ³⁺
29	21 Sc	59 Pr	F	N ⁺
30	49 In	82 Pb	P ⁺	Cl ⁻

Пример. Составьте структуру электронной оболочки атома 103 Lr. Покажите распределение электронов по ячейкам для атома Si⁺ и иона Si²⁺. Подсчитайте для них ковалентность.

Решение. Структура электронной оболочки атома ^{103}Lr :

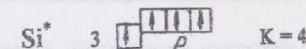


Lr относится к семейству f – элементов. Структура электронной оболочки атома Si:

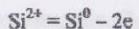


K – ковалентность, определяется числом неспаренных электронов.

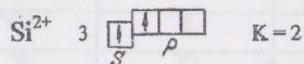
В возбуждённом состоянии (Si⁺) электроны переходят на более высокие энергетические подуровни, ковалентность атома возрастает:



Положительно заряженный ион Si²⁺ образуется в результате отдачи 2 электронов:



Следует учесть, что при образовании положительно заряженных ионов обычно происходит возбуждение электронов:



Химическая связь

Задание.

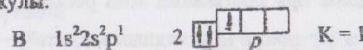
Изобразите пространственную структуру молекул А и Б (табл. 3). Определите, полярна ли связь в молекулах и полярны ли молекулы в целом.

Таблица 3

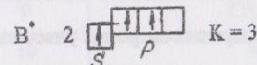
Номер варианта	А	Б	Номер варианта	А	Б
1	AsCl ₃	MgI ₂	16	PBr ₃	HCl
2	HBr	AlBr ₃	17	SnF ₄	PI ₃
3	BeCl ₂	I ₂	18	N ₂	MgI ₂
4	Ni ₃	SnCl ₂	19	BaBr ₂	HI
5	H ₂ Te	AlI ₃	20	InBr ₃	CO
6	SnCl ₄	BeI ₂	21	GeI ₄	SiO ₂
7	PCl ₃	SiO ₂	22	SiF ₄	SbCl ₃
8	NCl ₃	BCl ₃	23	GeI ₄	AsH ₃
9	PbCl ₂	CS ₂	24	InCl ₃	H ₂ Se
10	MgCl ₂	CO ₂	25	SCl ₂	NH ₃
11	AsI ₃	SiCl ₄	26	SnH ₄	Br ₂
12	CCl ₄	SnBr ₂	27	AsBr ₃	SiH ₄
13	SnCl ₄	MgBr ₂	28	H ₂ Te	AlBr ₃
14	H ₂ O	SnI ₄	29	GeCl ₄	HBr
15	PH ₃	Br ₂	30	O ₂	CH ₄

Пример. Изобразите пространственную структуру молекулы BI₃. Определите, полярна ли связь в молекуле и молекула в целом.

Решение. Составим структуру электронной оболочки В, центрального атома молекулы:

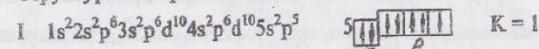


Валентность бора в BI₃ равна 3, следовательно, атом бора переходит в возбуждённое состояние:



В образовании связей участвуют орбитали одного s-и двух p-электронов атома бора, что приводит к образованию трёх гибридных орбиталей, расположенных под углом 120°. Тип гибридизации sp².

Структура электронной оболочки атома йода



В образовании связей участвуют орбитали p-электронов атомов йода.

Молекула имеет форму плоского равностороннего треугольника с атомом В в центре. Угол между осями гибридных орбиталей составляет 120°. Разность

электроотрицательностей атомов В и I больше нуля, следовательно, связи в молекуле BI₃ ковалентные полярные.

$$\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_\text{I} - \text{ЭО}_\text{B} = 2,5 - 2,0 = 0,5.$$

Смещение электронной плотности происходит к атому I (на рис.1 изображено стрелкой). Молекула в целом не полярна; т.к. имеет симметрическую форму (векторная сумма дипольных моментов связей равна нулю).

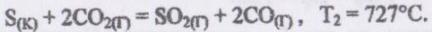
Рис.1

Химическая термодинамика

Задание. Выпишите реакцию, соответствующую номеру вашего варианта (см. табл. 4). Для реакции выполните следующие расчёты:

Номер варианта	Реакция	T ₂ , °C
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{K}) + 4\text{H}_{2(\text{T})} = 3\text{Fe}(\text{K}) + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	400
7	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{T})} + 3\text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{SO}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	200
8	$4\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{K})} + \text{O}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{K})}$	100
9	$\text{CS}_{2(\text{T})} + 3\text{O}_{2(\text{T})} = \text{CO}_{2(\text{T})} + 2\text{SO}_{2(\text{T})}$	900
10	$\text{MgCO}_{3(\text{K})} = \text{MgO}_{(\text{K})} + \text{CO}_{2(\text{T})}$	1000
11	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{K})} + 3\text{H}_{2(\text{T})} = 2\text{Fe}(\text{K}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	800
12	$2\text{KClO}_{3(\text{K})} = 2\text{KCl}_{(\text{K})} + 3\text{O}_{2(\text{T})}$	1000
13	$\text{BaO}_{(\text{K})} + \text{CO}_{2(\text{T})} = \text{BaCO}_{3(\text{K})}$	400
14	$4\text{HBr}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{Br}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	900
15	$4\text{NH}_{3(\text{T})} + 3\text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{N}_{2(\text{T})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	250
16	$\text{CaCO}_{3(\text{K})} = \text{CaO}_{(\text{K})} + \text{CO}_{2(\text{T})}$	1100
17	$4\text{FeS}_{2(\text{K})} + 11\text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{K})} + 8\text{SO}_{2(\text{T})}$	300
18	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} + 2\text{S}_{(\text{T})}$	500
19	$\text{FeO}_{(\text{K})} + \text{H}_{2(\text{T})} = \text{Fe}(\text{K}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	750
20	$\text{CaO}_{(\text{K})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{K})}$	300
21	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{K})} + 3\text{SO}_{3(\text{T})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{K})$	600
22	$2\text{NO}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{NO}_{2(\text{T})}$	800
23	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{K})} = 2\text{PbO}_{(\text{K})} + 4\text{NO}_{2(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})}$	900
24	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})} = \text{CuSO}_{4(\text{K})} + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	450
25	$\text{PbO}_{(\text{K})} + \text{SO}_{3(\text{T})} = \text{PbSO}_{4(\text{K})}$	800
26	$4\text{CO}_{(\text{T})} + 2\text{SO}_{2(\text{T})} = 4\text{CO}_{2(\text{T})} + \text{S}_{2(\text{T})}$	700
27	$\text{CO}_{(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} = \text{CO}_{2(\text{T})} + \text{H}_{2(\text{T})}$	400
28	$2\text{HF}_{(\text{T})} + \text{O}_{3(\text{T})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} + \text{F}_{2(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})}$	320
29	$\text{O}_{3(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{K})} = 2\text{O}_{2(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	550
30	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{T})} + \text{NO}_{2(\text{T})} = 3\text{NO}_{(\text{T})}$	1000

Пример. Выполните задание 1-8 для реакции



1. Рассчитайте тепловой эффект реакции в стандартных условиях (ΔH^0_{298}). Укажите, выделяется или поглощается теплота при протекании этой реакции. Как изменится тепловой эффект, если расходуется 1кг одного из исходных веществ?

2. По уравнению реакции и агрегатным состояниям веществ качественно определите изменение энтропии реакции ($\Delta S > 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta S = 0$). Объясните полученный результат.

3. Рассчитайте ΔS^0_{298} реакции по значениям стандартных энтропий участников реакции (S^0_{298}).

4. Качественно оцените направление протекания реакции:

- а) при высоких температурах, т.е. при $T \rightarrow \infty$,
- б) при низких температурах, т.е. при $T \rightarrow 0$.

5. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG^0_T) при $T_1 = 298$ К и T_2 (см. табл. 4) для рассматриваемой реакции, допуская, что ΔH^0_{298} и S^0_{298} не зависят от температуры. Укажите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет знак ΔG^0_{298} и $\Delta G^0_{T_2}$.

6. Постройте график зависимости ΔG^0_T от температуры. Укажите, как влияет температура на направление реакции.

7. Напишите выражение для константы равновесия реакции K_p , выраженной через парциальные давления участников реакции, и рассчитайте термодинамическую константу равновесия для реакции при $T_1 = 298$ К и T_2 . Укажите, при какой из этих температур равновесная смесь богаче продуктами реакции.

8. Определите температуру, при которой константа равновесия (K_p , P в атм.) равна 1. Укажите, в каком направлении будет протекать реакция при температуре, выше найденной.

Таблица 4

Номер варианта	Реакция	T ₂ , °C
1	$4\text{NH}_{3(\text{T})} + 5\text{O}_{2(\text{T})} = 4\text{NO}_{(\text{T})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	250
2	$4\text{HCl}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{Cl}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	500
3	$2\text{AgNO}_{3(\text{K})} = 2\text{Ag}_{(\text{K})} + 2\text{NO}_{2(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})}$	700
4	$2\text{NaHCO}_{3(\text{K})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{K})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} + \text{CO}_{2(\text{T})}$	200
5	$2\text{CuS}_{(\text{K})} + 3\text{O}_{2(\text{T})} = 2\text{CuO}_{(\text{K})} + 2\text{SO}_{2(\text{T})}$	150

Решение. Стандартные теплоты образования и энтропии веществ, участвующих в химической реакции, берём из справочника:

Вещество	S	CO ₂	SO ₂	CO
ΔH°_{298} , кДж/моль	0	-393,51	-296,9	-110,5
S°_{298} , Дж/(моль·К)	31,88	213,6	248,1	197,4

1. Согласно первому следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования реагирующих веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum n \Delta H^\circ_{298(\text{прод})} - \sum m \Delta H^\circ_{298(\text{исх})}.$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{298}(\text{SO}_2) + 2\Delta H^\circ_{298}(\text{CO}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{S}) - 2\Delta H^\circ_{298}(\text{CO}_2) = \\ &= -296,9 + 2(-110,5) - (0) - 2(-393,51) = 269,12 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Таким образом, при прохождении реакции тепло поглощается, то есть реакция эндотермическая (-Q). При взаимодействии 1 моль серы поглощается 269,12 кДж, а при использовании 10 моль серы поглощается тепла:

$$n_{(S)} = m_{(S)} / M_{(S)}; \quad m_{(S)} = 1000 \text{ г}; \quad M_{(S)} = 32 \text{ г/моль}.$$

$$n_{(S)} = 1000/32 = 31,25 \text{ моль}.$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 31,25 \cdot 269,12 = 8410 \text{ кДж}.$$

2. Изменение энтропии в химической реакции (ΔS°_{298}) определяет степень беспорядка в системе. В нашем примере ΔS возрастает, так как образуется большее число газообразных молекул ($\Delta S > 0$).

3. Изменение энтропии в химической реакции определяем по формуле:

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum n S^\circ_{298(\text{прод})} - \sum m S^\circ_{298(\text{исх})}.$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{298} &= S^\circ_{298}(\text{SO}_2) + 2S^\circ_{298}(\text{CO}) - S^\circ_{298}(\text{S}) - 2S^\circ_{298}(\text{CO}_2) = \\ &= 248,1 + 2 \cdot 197,4 - 31,88 - 2 \cdot 213,6 = 183,82 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

4. Направление протекания реакции определяем по изменению энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

а) при высоких температурах, т.е. при $T \rightarrow \infty$, величиной ΔH в уравнении можно пренебречь, значит, $\Delta G \approx -T\Delta S$. Для нашей реакции $\Delta S > 0$, следовательно, $\Delta G < 0$.

Уменьшение величины энергии Гиббса свидетельствует о возможности протекания реакции в прямом направлении;

б) при низких температурах, т.е. при $T \rightarrow 0$, можно пренебречь величиной $T\Delta S$ и тогда $\Delta G \approx \Delta H$.

В нашем примере $\Delta H > 0$, следовательно, $\Delta G > 0$ и протекание реакции в прямом направлении является маловероятным.

5. Изменение энергии Гиббса в химической реакции при стандартных условиях ($T_1 = 298 \text{ К}$):

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}.$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 269,12 - 298(183,82) \cdot 10^{-3} = 214,29 \text{ кДж}.$$

Знак ΔG определяет энтальпийный фактор.

Изменение энергии Гиббса в химической реакции при T_2 ($T_2 = 727 + 273 = 1000 \text{ К}$) определяем по уравнению Улиха:

$$\Delta G_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}.$$

$$\Delta G_{1000} = 269,12 - 1000(183,82) \cdot 10^{-3} = 85,12 \text{ кДж}.$$

Знак ΔG определяет энтальпийный фактор.

6. График зависимости ΔG от T строим по 2 точкам (рис.2). При увеличении температуры величина

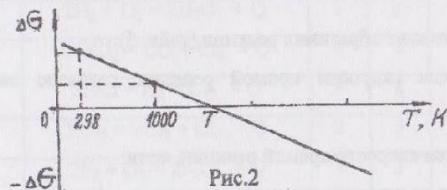


Рис.2

7. Выражение константы равновесия K_p через парциальные давления имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}^2}.$$

Взаимосвязь ΔG° и K_p представляем уравнением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Вычислим $\ln K_p$:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT};$$

при $T = 298 \text{ K}$

$$\ln K_p = -\frac{-214120}{8,31 \cdot 298} = -86, \quad K_{p(298)} = e^{-86},$$

298

при $T = 1000 \text{ K}$

$$\ln K_p = -\frac{85120}{8,31 \cdot 1000} = -10, \quad K_{p(1000)} = e^{-10}.$$

Равновесная смесь богаче продуктами при такой температуре, когда значение K_p выше. Для нашего примера это соответствует $T_2 = 1000 \text{ K}$.

8. Если $K_p = 1$, то рассчитывая $\Delta G = -RT \ln K_p$, получаем $\Delta G = 0$. Из выражения $\Delta H - T \Delta S = 0$ можно определить температуру, при которой возникает состояние равновесия:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad T = \frac{269,12}{183,82 \cdot 10^{-3}} = 1609 \text{ K}.$$

На графике это точка пересечения прямой со шкалой температур. При нагревании выше 1609 К реакция будет протекать в прямом направлении.

Кинетика и равновесие химических реакций

Задание. В газовой фазе протекает обратимая реакция (табл. 5).

1. Напишите уравнение для скорости прямой реакции согласно закону действующих масс.

2. Определите, как изменится скорость прямой реакции, если:

- а) концентрацию каждого из исходных веществ увеличить в А раз;
- б) объём исходных веществ увеличить в Б раз.

3. Рассчитайте константу равновесия K_C и первоначальные концентрации исходных веществ, учитывая заданные значения равновесных концентраций.

4. Укажите согласно принципу Ле – Шателье, как следует изменить по величине температуру, давление и концентрации веществ, участвующих в реакции, чтобы сместить равновесие в сторону образования продуктов.

Таблица 5

Номер вар.	Уравнение реакции	А	Б	Равновесные концентрации, моль/л	
				[H ₂]	[Cl ₂]
1	H ₂ + Cl ₂ = 2HCl + Q	2	3	[H ₂]=0,1; [Cl ₂]=0,2; [HCl]=0,2	

Окончание табл. 5

Номер вар.	Уравнение реакции	А	Б	Равновесные концентрации, моль/л	
2	N ₂ + 3H ₂ = 2NH ₃ + Q	2	3	[N ₂]=0,1; [H ₂]=0,3; [NH ₃]=0,5	
3	2N ₂ O = 2N ₂ + O ₂ + Q	3	2	[N ₂ O]=0,5; [N ₂]=0,4; [O ₂]=0,2	
4	2HI = H ₂ + I ₂ - Q	3	2	[HI]=0,2; [H ₂]=I ₂ =0,5	
5	2NO ₂ = N ₂ O ₄ + Q	2	3	[NO ₂]=0,1; [N ₂ O ₄]=0,25	
6	2CO + O ₂ = 2CO ₂ + Q	4	3	[CO]=0,2; [O ₂]=0,1; [CO ₂]=0,3	
7	H ₂ + I ₂ = 2HI + Q	3	4	[H ₂]=0,4; [I ₂]=0,3; [HI]=0,5	
8	2NH ₃ = N ₂ + 3H ₂ - Q	2	4	[NH ₃]=0,2; [N ₂]=0,1; [H ₂]=0,3	
9	CO + Cl ₂ = COCl ₂ + Q	2	4	[CO]=0,5; [Cl ₂]=0,1; [COCl ₂]=0,5	
10	N ₂ + O ₂ = 2NO - Q	3	2	[N ₂]=0,1; [O ₂]=0,2; [NO]=0,2	
11	2NO + O ₂ = 2NO ₂ + Q	3	2	[NO]=0,2; [O ₂]=0,3; [NO ₂]=0,4	
12	CO + 2H ₂ = CH ₃ OH - Q	2	3	[CO]=[H ₂]=0,1; [CH ₃ OH]=0,5	
13	PCl ₃ + Cl ₂ = PCl ₅ + Q	2	4	[PCl ₃]=0,3; [Cl ₂]=0,2; [PCl ₅]=0,2	
14	SO ₂ Cl ₂ = SO ₂ + Cl ₂ - Q	4	2	[SO ₂ Cl ₂]=0,2; [SO ₂]=Cl ₂ =0,3	
15	2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O + Q	3	2	[H ₂]=0,1; [O ₂]=0,3; [H ₂ O]=0,3	
16	COCl ₂ = CO + Cl ₂ - Q	4	3	[COCl ₂]=0,2; [CO]=[Cl ₂]=0,3	
17	2HCl = H ₂ + Cl ₂ - Q	3	2	[HCl]=0,05; [H ₂]=[Cl ₂]=0,08	
18	PCl ₅ = PCl ₃ + Cl ₂ - Q	2	3	[PCl ₅]=0,04; [PCl ₃]=[Cl ₂]=0,2	
19	2F ₂ + O ₂ = 2F ₂ O + Q	4	3	[F ₂]=0,1; [O ₂]=0,05; [F ₂ O]=0,3	
20	2HBr = H ₂ + Br ₂ - Q	2	2	[HBr]=0,04; [H ₂]=[Br ₂]=0,05	
21	2SO ₃ = 2SO ₂ + O ₂ - Q	2	3	[SO ₃]=0,05; [SO ₂]=0,2; [O ₂]=0,1	
22	2NOCl = 2NO + Cl ₂ - Q	3	3	[NOCl]=0,04; [NO]=0,08; [Cl ₂]=0,04	
23	2NO + Br ₂ = 2NOBr + Q	4	2	[NO]=0,2; [Br ₂]=0,1; [NOBr]=0,4	
24	C ₂ H ₂ + H ₂ = C ₂ H ₄ - Q	2	2	[C ₂ H ₂]=0,05; [H ₂]=0,03; [C ₂ H ₄]=0,1	
25	N ₂ O ₄ = 2NO ₂ - Q	2	3	[N ₂ O ₄]=0,02; [NO ₂]=0,1	
26	C ₂ H ₄ + Cl ₂ = C ₂ H ₄ Cl ₂ + Q	3	2	[C ₂ H ₄]=0,1; [Cl ₂]=0,2; [C ₂ H ₄ Cl ₂]=0,2	
27	CO + Br ₂ = COBr ₂ + Q	4	3	[CO]=0,04; [Br ₂]=0,03; [COBr ₂]=0,1	
28	2Cl ₂ + O ₂ = 2Cl ₂ O + Q	2	3	[Cl ₂]=0,1; [O ₂]=0,03; [Cl ₂ O]=0,2	
29	SO ₂ + Cl ₂ = SO ₂ Cl ₂ + Q	3	4	[SO ₂]=0,2; [Cl ₂]=0,1; [SO ₂ Cl ₂]=0,4	
30	PBr ₃ + Br ₂ = PBr ₅ + Q	3	4	[PBr ₃]=0,01; [Br ₂]=0,03; [PBr ₅]=0,5	

Пример 1. Определите, как изменится скорость прямой реакции



если: а) концентрации исходных веществ увеличить в 2 раза;

б) объём газовой смеси увеличить в 3 раза.

Решение. Согласно закону действующих масс начальная скорость реакции

$$V_1 = k[\text{SO}_2][\text{O}_2].$$

После увеличения концентраций SO_2 и O_2

$$V_2 = k[2[\text{SO}_2]]^2 \cdot 2[\text{O}_2] = 8k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Скорость прямой реакции увеличится в 8 раз.

После увеличения объёма газовой смеси в 3 раза концентрации веществ соответственно уменьшатся в 3 раза:

$$V_3 = k(1/3 [\text{SO}_2])^2 \cdot 1/3 [\text{O}_2] = 1/27 k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Скорость прямой реакции уменьшается в 27 раз.

Пример 2. Равновесие гомогенной системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{SO}_2] = 0,2$; $[\text{O}_2] = 0,1$; $[\text{SO}_3] = 0,5$. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

Решение. Определяем константу равновесия

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,5^2}{0,2^2 \cdot 0,1} = 62,5.$$

Исходные концентрации SO_2 и O_2 находим на основе уравнения реакции. На образование 2 моль SO_3 расходуется 2 моль SO_2 , а на образование 0,5 моль SO_3 потребовалось 0,5 моль SO_2 . Учитывая равновесную концентрацию SO_2 , находим его первоначальную концентрацию:

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх}} = 0,2 + 0,5 = 0,7 \text{ моль/л},$$

на образование 2 моль SO_3 необходимо израсходовать 1 моль O_2 , а для получения 0,5 моль SO_3 потребуется $0,5/2 = 0,25$ моль;

$$[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,1 + 0,25 = 0,35 \text{ моль/л}.$$

Концентрация растворов

Задание.

1. В 198 мл воды растворено 2 г хлористого натрия ($\rho = 1,035 \text{ г/мл}$).

Определите массовую долю, нормальность и молярную концентрацию этого раствора.

2. Сколько нужно взять железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 0,5 л 0,5 н раствора? Рассчитайте титр полученного раствора.

3. Сколько граммов азотной кислоты содержится в 200 мл 0,1 М раствора?

4. Сколько миллилитров раствора соляной кислоты с массовой долей кислоты 10% ($\rho = 1,049 \text{ г/мл}$) нужно взять для приготовления 1 л 0,2 н HCl ?

5. В 386 г воды растворено 4 г хромата калия ($\rho = 1,035 \text{ г/мл}$). Определите титр раствора и его нормальность.

6. Какова молярность раствора, содержащего 20 г сульфата калия в 500 мл воды ($\rho = 1,14 \text{ г/мл}$)?

7. Определите массовую долю и титр 0,2 н раствора хлористого калия ($\rho = 1,025 \text{ г/мл}$).

8. Какова молярность и титр раствора бихромата калия с массовой долей соли 5% ($\rho = 1,075 \text{ г/мл}$)?

9. Определите нормальность и массовую долю раствора щёлочного натрия, титр которого равен 0,04 г/мл ($\rho = 1,05 \text{ г/мл}$).

10. Определите массовую долю, молярность и титр 2 н раствора сульфата калия ($\rho = 1,033 \text{ г/мл}$).

11. Рассчитайте нормальность и титр раствора сульфата натрия, содержащего 71 г соли в 500 мл раствора.

12. Для нейтрализации 50 мл раствора щёлочи KOH потребовалось 20 мл 0,1 н раствора кислоты. Определите нормальность и титр раствора щёлочи.

13. Определите массовую долю и нормальность раствора, содержащего 20 г хлористого натрия в 250 мл воды ($\rho = 1,150 \text{ г/мл}$).

14. Какое количество гидроокиси бария потребуется для приготовления 200 мл 0,3 н раствора? Каков титр раствора?

15. Какое количество сульфата залиси железа потребуется для приготовления 500 мл 0,7 н раствора? Определите титр раствора.

16. Сколько граммов серной кислоты содержится в 200 мл 0,2 н раствора?

17. Для нейтрализации 30 мл раствора щёлочи NaOH потребовалось 25 мл 0,2 н раствора кислоты. Определите нормальность в титр раствора щёлочи.

18. Сколько нужно взять медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить один литр 2 н раствора сульфата меди? Рассчитайте титр полученного раствора.

19. В 200 мл раствора содержится 2 г хлористого аммония ($\rho = 1,03 \text{ г/мл}$). Определите массовую долю, нормальную и молярную концентрации раствора.

20. Какова молярность и титр 7,1%-ного раствора сульфата натрия ($\rho = 1,105 \text{ г/мл}$)?

21. Определите нормальность и титр раствора едкого калия, массовая доля которого равна 10% ($\rho = 1,195 \text{ г/мл}$).

22. Определите молярность, нормальность и титр 3%-ного раствора азотнокислого серебра ($\rho = 1,108 \text{ г/мл}$).

23. Определите молярность раствора, содержащего 15 г хлористого калия в 200 мл воды ($\rho = 1,12 \text{ г/мл}$).

24. Сколько нужно взять сульфата марганца, чтобы приготовить 1 л раствора 0,25 н? Рассчитайте титр полученного раствора.

25. Сколько граммов соляной кислоты содержится в 250 мл 0,5 н раствора?

26. Определите нормальность и массовую долю раствора едкого натра, титр которого равен 0,071 г/мл ($\rho = 1,045 \text{ г/мл}$).

27. Для нейтрализации 20 мл раствора соды потребовалось 30 мл 0,1 н раствора кислоты. Определите нормальность и титр раствора соды.

28. В 250 мл раствора содержится 6 г сульфата магния ($\rho = 1,08 \text{ г/мл}$). Определите массовую долю, нормальную и молярную концентрации раствора.

29. Сколько нужно взять роданистого аммония, чтобы приготовить 200 мл 0,2 М раствора?

30. Для нейтрализации 10 мл раствора щёлочи NaOH потребовалось 15 мл 0,2 н раствора кислоты. Определите нормальность и титр раствора щёлочи.

Пример 1. Определите массовую долю (%) хлорида калия в растворе, содержащем 53 г KCl в 0,5 л раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл.

Решение. Массовую долю ($w, \%$) вещества в растворе рассчитываем по формуле:

$$w = \frac{m_e}{m} \cdot 100 \%,$$

где m_e – масса растворённого вещества, г;

m – масса раствора, г.

Учитывая, что $\rho = m/V$, находим массу раствора:

$$m = \rho \cdot V.$$

Рассчитаем массовую долю хлорида калия в растворе:

$$w = \frac{m_e}{\rho \cdot V} \cdot 100\% = \frac{53 \text{ г}}{1,063 \text{ г/мл} \cdot 0,5 \cdot 10^3 \text{ мл}} \cdot 100 \% = 10 \ \text{%.}$$

Пример 2. В воде массой 200 г растворили гидроксид калия массой 11,2 г. Плотность полученного раствора равна 1,04 г/мл. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

Решение. Молярную концентрацию (C_M , моль/л) выразим формулой:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m_e – масса растворённого вещества, г;

M – молярная масса растворённого вещества, г/моль;

V – объём раствора, л.

Рассчитаем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KOH}); m = 200 + 11,2 = 211,2 \text{ г.}$$

Объём полученного раствора составляет:

$$V = \frac{m}{\rho}; V = \frac{211,2 \text{ г}}{1,04 \text{ г/мл}} = 203 \text{ мл} = 0,203 \text{ л.}$$

Рассчитаем молярную концентрацию раствора KOH :

$$C_M = \frac{11,2 \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 0,203 \text{ л}} = 0,985 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Определите молярную концентрацию эквивалента (нормальность раствора) хлорида железа (III), если в 0,3 л раствора содержится 32,44 г FeCl_3 .

Таблица 6

Решение. Молярную концентрацию эквивалента (нормальность раствора) 22

выразим формулой:

$$C_{\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{m_e}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V}$$

где m_e – масса растворённого вещества, г;

$M(1/z \cdot X)$ – молярная масса эквивалента растворённого вещества, г/моль;

V – объём раствора, л.

Молярная масса эквивалента FeCl_3

$$M_{\left(\frac{1}{3}\text{FeCl}_3\right)} = \frac{M(\text{FeCl}_3)}{3} = \frac{162,2}{3} = 54,07 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора FeCl_3 :

$$C_{\left(\frac{1}{3}\text{FeCl}_3\right)} = \frac{32,44 \text{ г}}{54,07 \text{ г/моль} \cdot 0,3 \text{ л}} = 2 \text{ моль/л.}$$

Молярную концентрацию эквивалента (нормальность) также можно обозначить C_H .

Пример 4. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5 н раствора щёлочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных объёмах. При разных нормальностях объёмы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.

$$V_1/V_2 = C_{H_2}/C_{H_1} \text{ или } V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}.$$

$$50 \cdot C_{H_1} = 25 \cdot 0,5; \text{ отсюда } C_{H_1} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

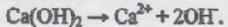
Электролитическая диссоциация

Задание 1. Напишите уравнения диссоциации электролитов, указанных в табл. 6. Для слабых электролитов приведите выражение для константы диссоциации.

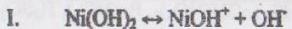
Номер варианта	Электролиты
1	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{CrOH}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{KHCO}_3$
2	$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{FeOHCl}_2, \text{NaHSO}_3, \text{NaHSO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$
3	$\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{SnOHNO}_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{RbHS}, \text{Sr}(\text{OH})_2$
4	$\text{H}_2\text{S}, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{NaHPO}_4, \text{ZnOHCl}, \text{K}_2\text{SO}_4$
5	$\text{H}_3\text{BO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{MgOHCl}$
6	$\text{CaHPO}_4, \text{Ba}(\text{OH})_2, (\text{CuOH})_2\text{SO}_4, \text{HF}, \text{H}_2\text{SO}_4$
7	$\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{LiHS}, \text{InOH}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_3$
8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{NaHCO}_3, \text{NaHSO}_4, \text{AlOHCl}_2$
9	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CaHPO}_4, \text{Mg}(\text{OH})_2$
10	$\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{NiOHCl}, \text{LiHCO}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2$
11	$\text{BiOH}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{AlCl}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$
12	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KHSO}_4, \text{InOH}(\text{NO}_3)_2$
13	$\text{GaOHCl}_2, \text{LiHS}, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{Ba}(\text{OH})_2$
14	$\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CrOHCl}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Li}_2(\text{HPO}_4)$
15	$\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{FeOHHSO}_4, \text{KHSO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{LiHSO}_3, \text{CoOHCl}, \text{HCN}$
17	$\text{NH}_4\text{OH}, \text{Co}(\text{HSO}_4)_2, (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_3\text{BO}_3$
18	$\text{CaHPO}_4, \text{BaCl}_2, \text{AlOHBr}_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_4$
19	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2, \text{CrOH}(\text{NO}_3)_2$
20	$\text{CsNO}_3, \text{LiHS}, \text{FeOHHSO}_4, \text{HAlO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3$
21	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{KHCO}_3, \text{KHSO}_4, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{TiOHCl}_2$
22	$\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{LiH}_2\text{PO}_4, \text{FeOHHSO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{Na}_2\text{SO}_4$
23	$\text{BiOH}(\text{NO}_3)_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{KClO}_4, \text{KHSO}_3$
24	$\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2, \text{AlOHCl}_2, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
25	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3, \text{NaH}_2\text{BO}_3, \text{H}_2\text{SeO}_4, \text{Fe}(\text{OH})_3$
26	$\text{Zn}(\text{OH})_2, (\text{CoOH})_2\text{SO}_4, \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_3\text{COONa}$
27	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{HCN}, \text{FeOHHSO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$
28	$\text{Co}(\text{HSO}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{CuOHCl}, \text{KHS}$
29	$\text{InOH}(\text{NO}_3)_2, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{AlCl}_3, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$
30	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{FeOHCl}_2, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Be}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_3$

Пример 1. Напишите уравнения диссоциации гидроксида кальция и гидроксида никеля.

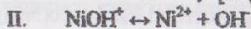
Решение. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является сильным электролитом (основание щелочно-земельного металла), поэтому диссоциирует необратимо в одну стадию:



$\text{Ni}(\text{OH})_2$ – малорастворимое в воде основание, является слабым электролитом. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ диссоциирует ступенчато в две стадии. Процесс диссоциации слабых электролитов протекает обратимо, следовательно, можно записать выражение константы диссоциации:



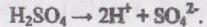
$$K_D^{\text{I}} = \frac{[\text{NiOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}$$



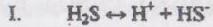
$$K_D^{\text{II}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{NiOH}^+]}$$

Пример 2. Напишите уравнения диссоциации серной и серноводородной кислот.

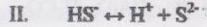
Решение. Серная кислота – сильный электролит, диссоциирует в одну стадию:



H_2S – слабый электролит, диссоциирует в две стадии:



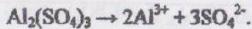
$$K_D^{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_D^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

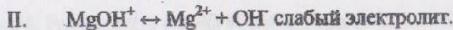
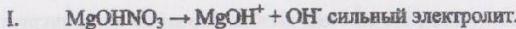
Пример 3. Напишите уравнения диссоциации сульфата алюминия, гидроксонитрата магния и гидрофосфата натрия.

Решение. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ относится к средним солям, является сильным электролитом:



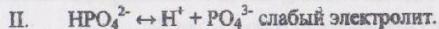
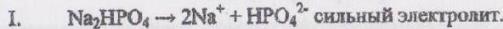
При диссоциации основных и кислых солей первая стадия диссоциации соответствует диссоциации сильного электролита, а остаток основания или кислоты диссоциирует как слабый электролит:

Гидроксонитрат магния MgOHNO_3 – основная соль, диссоциирует по схеме:



$$K_D^{\text{II}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$$

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 – кислая соль, диссоциирует по схеме:



$$K_D^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

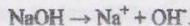
Задание 2. Определите pH раствора заданной концентрации C (табл. 7). При расчёте pH раствора слабого электролита учитывайте первую стадию диссоциации. Значения констант диссоциации слабых электролитов приведены в справочных таблицах.

Таблица 7

Номер вар.	Раствор	C, моль/л	Номер вар.	Раствор	C, моль/л
1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,01	16	H_3AsO_3	0,08
2	H_2SeO_4	0,1	17	HIO	0,025
3	H_2SO_3	0,02	18	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,01
4	H_3BO_3	0,055	19	H_2CO_3	0,02
5	KOH	0,05	20	LiOH	0,01
6	H_3PO_4	0,03	21	H_3AsO_4	0,07
7	HNO_3	0,1	22	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,005
8	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,03	23	HII	0,025
9	HNO_2	0,2	24	HMnO_4	0,003
10	HCN	0,035	25	H_2S	0,005
11	HMnO_4	0,45	26	H_3PO_3	0,02
12	NH_4OH	0,002	27	HClO_2	0,004
13	H_2SeO_3	0,07	28	$\text{Ra}(\text{OH})_2$	0,001
14	CsOH	0,005	29	CH_3COOH	0,01
15	HClO	0,03	30	NH_4OH	0,025

Пример 1. Рассчитайте pH 0,01 M раствора гидроксида натрия.

Решение. Гидроксид натрия – сильный электролит и диссоциирует полностью:



Концентрация гидроксильных ионов в растворе $[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_M$. Для сильных электролитов степень диссоциации $\alpha \approx 1$, следовательно,

$$[\text{OH}^-] = C_M = 0,01 \text{ моль/л.}$$

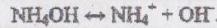
Исходя из ионного произведения воды K_B , находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K_B / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-12} = 12.$$

Пример 2. Рассчитайте pH 0,01 M раствора гидроксида аммония.

Решение. Гидроксид аммония – слабый электролит и диссоциирует обратимо:



В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$$

$$K_d_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_M = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель

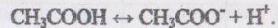
$$\text{pH} = pK_B - \text{pOH}.$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37.$$

Соответственно $\text{pH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

Пример 3. Рассчитайте pH 0,17 M раствора уксусной кислоты.

Решение. Уксусная кислота – слабый электролит, диссоциирует обратимо:



$$K_d_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Определим степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,17}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}.$$

Определим концентрацию ионов H^+ :

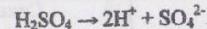
$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_M = 10^{-2} \cdot 0,17 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,7 \cdot 10^{-3} = 2,77.$$

Пример 4. Рассчитайте pH 0,1 M раствора серной кислоты.

Решение. Серная кислота – сильный электролит и диссоциирует полностью

($\alpha=1$):



Из уравнения диссоциации видно, что концентрация ионов

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot C_M = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = 1,7.$$

Гидролиз солей

Задание.

1. Составьте молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей А и Б (табл. 8). Укажите реакцию среды.

2. Вычислите pH C – молярного раствора соли Б, учитывая первую стадию гидролиза.

Таблица 8

Номер вар.	A	B	C, моль/л
1	Хлорид марганца (II)	Фосфат натрия	0,1
2	Селенид натрия	Сульфат никеля	1,0
3	Цианид цезия	Хлорид олова (II)	0,01
4	Нитрат меди	Селенид натрия	0,1
5	Йодид хрома (III)	Карбонат калия	0,1
6	Хлорид кадмия	Сульфат аммония	0,1
7	Нитрат алюминия	Ацетат натрия	0,01
8	Сульфат железа (III)	Селенит рубидия	0,01
9	Борат натрия	Нитрат серебра	0,1
10	Сульфит цезия	Хлорид висмута	0,001
11	Сульфит натрия	Нитрат бериллия	0,1
12	Фосфат лития	Бромид железа (II)	0,01



Реакция среды щелочная.

Для расчёта pH 0,01 M раствора вычислим константу гидролиза K_Γ по уравнению:

$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_D},$$

где K_B – константа воды, $K_B = 10^{-14}$;

K_D – константа диссоциации слабого электролита, образовавшего данную соль по последней стадии диссоциации.

В нашем примере

$$K_D^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

$$K_\Gamma = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}.$$

Определяем степень гидролиза β :

$$\beta = \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = 0,15.$$

С учётом степени гидролиза рассчитаем концентрацию OH^- ионов в растворе:

$$[\text{OH}^-] = \beta \cdot C = 0,15 \cdot 0,01 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Величина

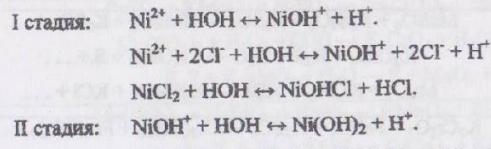
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 1,5 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,5 = 2,82.$$

Отсюда

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,18.$$

Пример 2. Составьте уравнение реакции гидролиза хлорида никеля. Вычислите pH 0,01 M раствора этой соли.

Решение. Хлорид никеля NiCl_2 – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Процесс гидролиза протекает по катиону слабого основания с образованием основной соли (точнее, катиона основной соли):

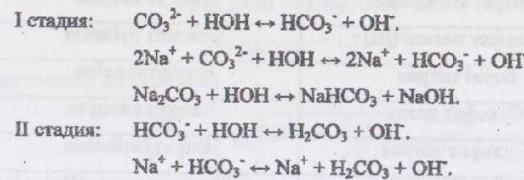


28
Окончание табл. 8

Номер вар.	A	Б	C, моль/л
13	Хлорид кобальта	Цианид бария	0,01
14	Сульфит стронция	Сульфат цинка	1,0
15	Нитрат висмута	Сульфит бария	0,1
16	Сульфид бария	Нитрат марганца (II)	1,0
17	Ацетат натрия	Бромид кобальта	0,01
18	Силикат калия	Хлорид алюминия	0,01
19	Карбонат лития	Нитрат меди	0,1
20	Хлорид хрома (III)	Сульфид калия	0,1
21	Карбонат аммония	Нитрат свинца	0,01
22	Ацетат свинца	Хлорид железа (III)	0,01
23	Нитрит натрия	Сульфат алюминия	0,1
24	Ацетат кальция	Хлорид аммония	1,0
25	Хлорид ртути (II)	Цианид рубидия	0,001
26	Фторид олова (II)	Сульфит цезия	0,01
27	Нитрит кальция	Сульфат кадмия	0,1
28	Силикат натрия	Сульфат железа (II)	0,1
29	Сульфид лития	Хлорид марганца (II)	1,0
30	Нитрат свинца	Фосфат калия	1,0

Пример 1. Составьте уравнение реакции гидролиза карбоната натрия. Вычислите pH 0,01 M раствора этой соли.

Решение. Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. Процесс гидролиза протекает по аниону слабой кислоты с образованием кислой соли (точнее, аниона кислой соли):



Продолжение табл. 9

Реакция среды кислой.

Рассчитаем константу гидролиза:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_b}{K_{\text{д}} M(OH)_2}; \quad K_{\text{д}}^{II} M(OH)_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Вычислим степень гидролиза:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

С учётом степени гидролиза концентрация ионов в растворе

$$[\text{H}^+] = \beta C = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg 2 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 2 = 5,7.$$

Окислительно – восстановительные реакции

Задание. В приведённых уравнениях реакций (табл. 9):

1) подберите коэффициенты ионно-электронным методом, укажите окислитель и восстановитель;

2) вычислите ЭДС и K_p для реакции, протекающей при $\text{pH} < 7$. Сделайте выводы о полноте протекания реакции.

Таблица 9

Номер варианта	Уравнения реакций
1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \dots$ $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{S} + \dots$ $\text{CrCl}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \dots$
2	$\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + \dots$ $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$ $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$ $\text{CrSO}_4 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$

Номер варианта	Уравнения реакций
4	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \dots$ $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \dots$ $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \dots$
5	$\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}$ $\text{NaMnO}_4 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \dots$ $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2$
6	$\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$ $\text{Se} + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCl}$ $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$ $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{MnO}_2 + \text{KClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$
8	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$ $\text{As} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2$ $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr}$
9	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$ $\text{CaOCl}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Br}_2 + \dots$ $\text{NaCr}(\text{OH})_4 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2$
10	$\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \dots$ $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \dots$ $\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HNO}_3$
11	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
12	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \dots$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{MnO}_2 + \dots$
13	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \dots$ $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr}$ $\text{P} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$

Продолжение табл. 9

Номер варианта	Уравнения реакций
14	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \dots$ $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \dots$ $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \dots$ $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}_{(\text{расф.})} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \dots$
16	$\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_2 + \dots$ $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \dots$ $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
17	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \dots$ $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl} + \dots$ $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
18	$\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}$ $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{NaCr(OH)}_4 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \dots$
19	$\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4 + \dots$ $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \dots$
21	$\text{Cr(OH)}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \dots$ $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
22	$\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{AgBr}$ $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$
23	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \dots$ $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \dots$ $\text{SO}_2 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Номер варианта	Уравнения реакций
24	$\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \dots$ $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KCl} + \dots$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
25	$\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \dots$ $\text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$ $\text{SnCl}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{NO} + \dots$
26	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \dots$ $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \dots$ $\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \dots$
27	$\text{NaOCl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \dots$ $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$ $\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
28	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$ $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe(OH)}_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{NaBr}$
29	$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$ $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$ $\text{Zn} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{KCl}$
30	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \dots$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NO}$ $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

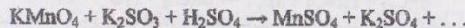
Составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом нужно в следующей последовательности:

1. Составить ионную схему реакции.
2. Составить ионно-электронные уравнения процессов восстановления и окисления, учитывая среду, при которой протекает реакция.
3. Подсчитать алгебраическую сумму зарядов ионов левой и правой части уравнений и определить количество электронов, отдаваемое восстановителем и принимаемое окислителем.

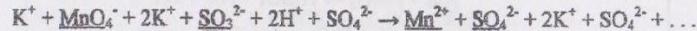
4. По правилам нахождения наименьшего общего кратного найти коэффициенты для окислителя и восстановителя, учитывая, что число электронов, теряемых восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединяемых окислителем. Суммировать электронно-ионные уравнения, предварительно умножив их на найденные коэффициенты.

5. Записать уравнение в молекулярной форме и подобрать коэффициенты перед формулами остальных веществ.

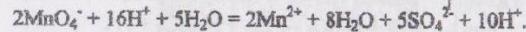
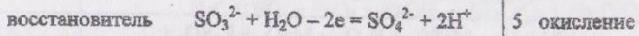
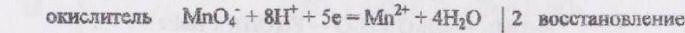
Пример 1. Реакция протекает в кислой среде ($\text{pH} < 7$) по следующей схеме:



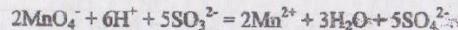
Решение. Составим ионную схему реакции:



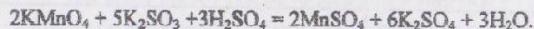
При составлении ионно-электронных уравнений при $\text{pH} < 7$ учитывают, что недостающие в левой части уравнения атомы кислорода восполняют добавлением молекул воды с образованием в правой части уравнения ионов H^+ , а избыток атомов кислорода связывают ионами H^+ с образованием в правой части уравнения молекул воды:



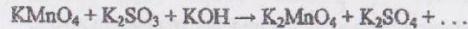
Проведём необходимые сокращения:



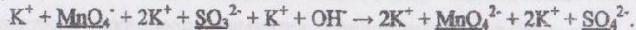
Полученные коэффициенты перенесем в основное уравнение, завершая при этом его правую часть:



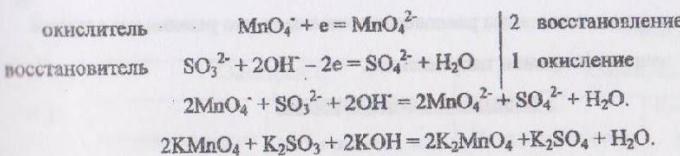
Пример 2. Реакция протекает в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) по следующей схеме:



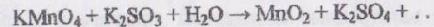
Решение.



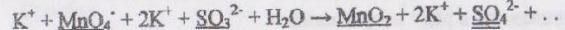
В щелочной среде недостающие в левой части уравнения атомы кислорода восполняют добавлением гидроксильных ионов OH^- с образованием молекул воды в правой части уравнения, а избыток атомов кислорода связывают молекулами воды с образованием в правой части уравнения гидроксильных ионов OH^- :



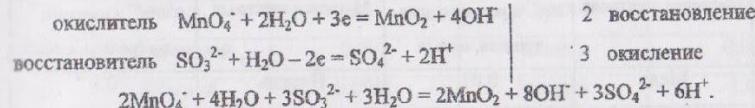
Пример 3. Реакция протекает в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) по следующей схеме:



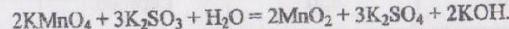
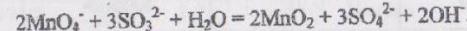
Решение.



В нейтральной среде восполнение недостающего кислорода в левой части уравнения происходит из молекул воды, с образованием ионов водорода H^+ в правой части уравнения, а избыток кислорода связывают также молекулами воды с образованием в правой части уравнения гидроксильных ионов OH^- :



Проведем необходимые сокращения:



Для расчёта величины ЭДС в справочных таблицах находим значения стандартных электродных потенциалов (ϕ°) окислителя и восстановителя. Например, для реакции в нейтральной среде

$$\text{ЭДС} = \phi_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}^\circ - \phi_{\text{SO}_3^{2-} / \text{SO}_4^{2-}}^\circ = 0,588 - 0,10 = 0,488 \text{ В.}$$

Полноту протекания реакции определим по величине:

$$K_p = 10^{\frac{\text{ЭДС} \cdot n}{0,059}}$$

где n – число электронов, участвующих в реакции;

$$K_p = 10^{\frac{0,488 \cdot 6}{0,059}} = 10^{49,6}.$$

Большое значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции смещено слева направо (в прямом направлении).

Гальванический элемент

Задание.

- Составьте схему гальванического элемента. Материалы электродов и концентрации растворов солей указаны в табл. 10.
- Рассчитайте электродные потенциалы анодного и катодного процессов, вычислите ЭДС гальванического элемента. Значения стандартных электродных потенциалов приведены в ряду напряжений.
- Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

Таблица 10

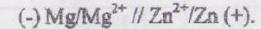
Номер вар.	Электрод 1		Электрод 2	
	Материал электрода	Концентрация ионов M_e^{n+} в растворе элек- тролита, моль/л	Материал электрода	Концентрация ионов M_e^{n+} в растворе электролита, моль/л
1	Медь	0,01	Никель	0,1
2	Магний	0,1	Медь	1,0
3	Олово	0,01	Кадмий	0,01
4	Цинк	0,01	Серебро	0,1
5	Хром	0,001	Никель	1,0
6	Марганец	0,01	Свинец	0,1
7	Кобальт	0,01	Железо	0,01
8	Медь	0,1	Свинец	0,01
9	Алюминий	0,001	Серебро	0,1
10	Хром	0,1	Кадмий	0,1
11	Железо	0,1	Марганец	0,01
12	Магний	0,01	Хром	0,01
13	Олово	0,01	Медь	0,1
14	Хром	0,001	Железо	0,1
15	Цинк	1,0	Цинк	0,001
16	Марганец	0,01	Серебро	0,1
17	Алюминий	0,001	Свинец	0,01

Окончание табл. 10

Номер вар.	Электрод 1		Электрод 2	
	Материал электрода	Концентрация ионов M_e^{n+} в растворе элек- тролита, моль/л	Материал электрода	Концентрация ионов M_e^{n+} в растворе электролита, моль/л
18	Магний	1,0	Серебро	0,1
19	Цинк	1,0	Железо	0,01
20	Кобальт	0,01	Кадмий	0,01
21	Серебро	0,1	Олово	0,0001
22	Олово	0,0001	Олово	0,1
23	Кобальт	0,0001	Никель	0,1
24	Хром	0,001	Олово	0,1
25	Кадмий	0,1	Кадмий	0,0001
26	Медь	0,01	Кадмий	0,01
27	Алюминий	0,001	Свинец	0,01
28	Магний	0,0001	Магний	1,0
29	Олово	0,1	Свинец	0,0001
30	Магний	1,0	Никель	0,01

Пример. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластины, погруженные в растворы их солей с концентрациями ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} , равными 0,01 моль/л. Вычислите ЭДС этого элемента. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

Решение. Схема данного гальванического элемента:



Стандартные электродные потенциалы:

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

Для определения ЭДС рассчитаем потенциалы анода и катода с учётом концентраций ионов в растворах согласно уравнению Нерста:

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = \varphi^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} + 0,059/n \cdot \lg C_{Mg^{2+}}.$$

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = -2,37 + 0,059/2 \cdot \lg 0,01 = -2,43 \text{ В}.$$

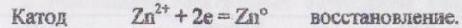
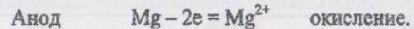
$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,01 = -0,82 \text{ В}.$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi_{Mg^{2+}/Mg} = -0,82 - (-2,43) = 1,61 \text{ В.}$$

Магниевый электрод является анодом, т.к. имеет меньший потенциал.

Цинковый электрод является катодом. Уравнения процессов, происходящих на электродах:



Электролиз

Задание. Составьте схему электролиза раствора (табл. 11). Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Катодный процесс подтвердить расчетами. Значения стандартных электродных потенциалов металлов необходимо взять из ряда напряжений.

Таблица 11

Номер вар.	Раствор	pH	$C_{Me^{nr}}$, моль/л	Электроды		Катодное перенапр. водорода η_{H_2}
				Анод	Катод	
1	NiCl ₂	5	0,1	Никель	Железо	0,49
2	CoSO ₄	4	0,01	Платина	Платина	0,23
3	Mg(NO ₃) ₂	7	1,0	Платина	Никель	0,62
4	NiSO ₄	5	1,0	Графит	Никель	0,62
5	ZnSO ₄	6	0,01	Графит	Цинк	1,02
6	CdSO ₄	5	0,1	Платина	Железо	0,49
7	CuCl ₂	5	0,1	Медь	Графит	0
8	CaCl ₂	7	0,01	Платина	Платина	0,23
9	Co(NO ₃) ₂	4	0,1	Свинец	Кобальт	0,42
10	MnBr ₂	6	0,01	Платина	Олово	1,09
11	ZnCl ₂	5	1,0	Графит	Железо	0,49
12	Pb(NO ₃) ₂	4	0,01	Графит	Никель	0,62
13	FeSO ₄	4	0,1	Платина	Платина	0,23
14	AgNO ₃	5	0,1	Платина	Кадмий	1,16

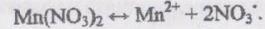
Номер вар.	Раствор	pH	$C_{Me^{nr}}$, моль/л	Электроды		Катодное перенапр. водорода η_{H_2}
				Анод	Катод	
15	Sn(NO ₃) ₂	5	0,01	Графит	Графит	0
16	CuSO ₄	5	0,1	Медь	Медь	0,67
17	K ₂ SO ₄	7	0,01	Платина	Графит	0
18	Ni(NO ₃) ₂	6	0,1	Никель	Никель	0,62
19	MgSO ₄	7	1,0	Графит	Графит	0
20	SnCl ₂	4	0,1	Графит	Железо	0,49
21	Al ₂ (SO ₄) ₃	6	0,001	Платина	Железо	0,49
22	CdCl ₂	6	0,001	Кадмий	Железо	0
23	MnSO ₄	5	0,01	Платина	Олово	1,09
24	CoSO ₄	5	0,1	Свинец	Свинец	0,88
25	MgCl ₂	7	1,0	Платина	Никель	0,62
26	Co(NO ₃) ₂	5	0,01	Кобальт	Кобальт	0,42
27	NaNO ₃	7	1,0	Медь	Свинец	0,88
28	CaI ₂	4	0,01	Графит	Графит	0
29	AlCl ₃	5	0,001	Платина	Графит	0
30	BaBr ₂	6	0,01	Медь	Медь	0,67

Пример. Составьте схему электролиза раствора Mn(NO₃)₂ (pH раствора 7, $C_{Mn^{2+}} = 0,1$ моль/л).

Электроды: а) никелевые, $\eta_{H_2/Ni} = 0,62$;

б) катод кадмиеvый, анод графитовый, $\eta_{H_2/Cd} = 1,16$ В.

Решение. Диссоциация Mn(NO₃)₂ происходит по уравнению:



Катодный процесс. При пропускании тока к отрицательному катоду притягиваются частицы Mn²⁺ и диполи H₂O. Раньше восстанавливаются частицы с более положительным потенциалом разряда φ. Потенциал разряда частиц Mn²⁺ близок к равновесному потенциалу:

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{i}} \approx \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{равн}}$$

Равновесный потенциал металла определим по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{равн}} = \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{i}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Mn}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{равн}} = -1,05 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -1,08 \text{ В.}$$

Равновесный потенциал восстановления водорода зависит от pH раствора и парциального давления водорода.

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{равн}} = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2}.$$

При pH раствора 7 и парциальном давлении водорода воздуха $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ определим равновесный потенциал восстановления водорода:

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{равн}} = -0,059 \cdot 7 - 0,0295 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-7} = -0,413 - 0,0295(-6,3) = -0,228 \text{ В.}$$

Потенциал разряда водорода на катоде меньше равновесного значения на величину перенапряжения $\eta_{\text{H}_2/\text{кат}}$

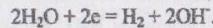
$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{i}} = \varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{равн}} - \eta_{\text{H}_2/\text{кат}};$$

а) на никелевом катоде этот потенциал соответствует

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{i}} = -0,228 - 0,62 = -0,848 \text{ В.}$$

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{i}} > \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{i}}.$$

Сравнивая потенциалы разряда металла и водорода, приходим к выводу, что на катоде протекает процесс восстановления водорода:



В результате образования OH^- группы возможен процесс образования в катодном пространстве $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

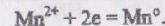
б) на кадмиевом электроде потенциал разряда водорода соответствует:

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{i}} = -0,228 - 1,16 = -1,39 \text{ В.}$$

В этом случае

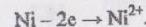
$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{i}} < \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\text{i}}.$$

Поэтому на катоде восстанавливается металл:



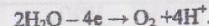
Анодный процесс. При прохождении тока к положительному аноду притягиваются ионы NO_3^- и диполи воды. Раньше окислению подвергаются частицы с более отрицательным потенциалом разряда:

а) никелевый анод растворим, поэтому происходит окисление никеля:



В анодном пространстве при этом образуется $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:

б) графитовый анод нерастворим, значит, идет процесс окисления воды:



В этом случае в анодном пространстве образуется HNO_3 .

Взаимодействие металлов с кислотами

Задание. Составьте уравнения реакций взаимодействия металла А с кислотой Б указанной концентрации В (табл. 12). Для нахождения коэффициентов при веществах в уравнениях реакций используйте метод электронного баланса.

Таблица 12

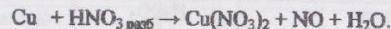
Номер вар.	А	Б	В
1	Марганец	HNO_3 H_2SO_4	Разбавленная Разбавленная
2	Медь	H_2SO_4	Разбавленная Концентрированная
3	Алюминий	HCl HNO_3	Разбавленная Разбавленная

Номер вар.	A	B	V
4	Олово	HNO ₃ HCl	Разбавленная Разбавленная
5	Магний	H ₂ SO ₄	Разбавленная Концентрированная
6	Серебро	HNO ₃ H ₂ SO ₄	Разбавленная Концентрированная
7	Свинец	HNO ₃	Разбавленная Концентрированная
8	Железо	HNO ₃ HCl	Разбавленная Разбавленная
9	Магний	HNO ₃ H ₂ SO ₄	Разбавленная Концентрированная
10	Цинк	HNO ₃ H ₂ SO ₄	Концентрированная Концентрированная
11	Медь	HNO ₃ HCl	Концентрированная Концентрированная
12	Алюминий	H ₂ SO ₄	Разбавленная Концентрированная
13	Никель	HCl HNO ₃	Концентрированная Концентрированная
14	Магний	HNO ₃ HCl	Концентрированная Разбавленная
15	Кобальт	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Разбавленная Разбавленная
16	Марганец	HNO ₃ HCl	Концентрированная Концентрированная
17	Медь	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Концентрированная Разбавленная

Номер вар.	A	B	V
18	Алюминий	HNO ₃ HCl	Концентрированная Концентрированная
19	Олово	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Разбавленная Концентрированная
20	Магний	HNO ₃ HCl	Разбавленная Концентрированная
21	Серебро	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Концентрированная Концентрированная
22	Цинк	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Разбавленная Разбавленная
23	Железо	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Концентрированная Концентрированная
24	Никель	H ₂ SO ₄	Концентрированная Разбавленная
25	Ртуть	HNO ₃ HCl	Концентрированная Разбавленная
26	Свинец	H ₂ SO ₄ HCl	Концентрированная Разбавленная
27	Ртуть	H ₂ SO ₄	Концентрированная Разбавленная
28	Кальций	HNO ₃	Разбавленная Концентрированная
29	Кобальт	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Концентрированная Концентрированная
30	Кальций	H ₂ SO ₄ HCl	Концентрированная Разбавленная

Пример 1. Составьте уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой. Определите коэффициенты в уравнениях реакций, используя метод электронного баланса.

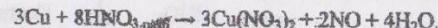
Решение. Взаимодействие меди с разбавленной азотной кислотой протекает согласно уравнению:



Составим электронные уравнения и найдем коэффициенты при восстановителе и окислителе и продуктах их окисления и восстановления:

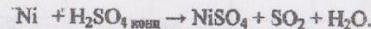
восстановитель	$\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$	3 окисление
окислитель	$\text{N}^{+5} + 3e = \text{N}^{+2}$	2 восстановление

Следует отметить, что не вся азотная кислота, участвующая в реакции, является окислителем; часть её расходуется на образование нитрата меди (II) без изменения степени окисления. Учитывая это, перенесем полученные коэффициенты в уравнение реакции.



Пример 2. Составьте уравнение реакции взаимодействия никеля с концентрированной серной кислотой, определите коэффициенты в уравнении реакции, используя метод электронного баланса.

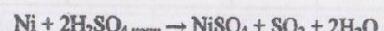
Решение. Взаимодействие никеля с концентрированной серной кислотой протекает согласно уравнению:



Составим электронные уравнения и найдем коэффициенты при восстановителе и окислителе:

восстановитель	$\text{Ni}^0 - 2e = \text{Ni}^{2+}$	1 окисление
окислитель	$\text{S}^{+6} + 2e = \text{S}^{+4}$	1 восстановление

Серная кислота участвует как в процессе восстановления серы, так и в образовании соли — сульфата никеля. Учитывая это, перенесем полученные коэффициенты в уравнение реакции:



Коррозия металлов

Задание.

1. Определите термодинамическую возможность коррозии металла А с деполяризацией Б в среде с концентрацией ионов металла, равной В (табл. 13), при заданном рН ($T = 298 \text{ K}$).

2. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на анодных и катодных участках.

При определении потенциалов водородного и кислородного электродов примите парциальные давления водорода и кислорода $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}$, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм.}$

Значения стандартных электродных потенциалов металлов приведены в ряду напряжений.

Таблица 13

Номер вар.	A	Б	В	pH
1	Свинец	Кислородная	0,001	7
2	Свинец	Водородная	0,1	0
3	Свинец	Водородная	0,01	7
4	Марганец	Кислородная	0,01	7
5	Алюминий	Водородная	0,001	7
6	Алюминий	Водородная	0,1	0
7	Никель	Кислородная	0,1	14
8	Никель	Кислородная	0,001	7
9	Никель	Водородная	0,1	0
10	Никель	Водородная	0,01	7
11	Железо	Кислородная	0,1	14
12	Железо	Кислородная	0,01	7
13	Железо	Водородная	0,1	0
14	Железо	Водородная	0,01	7
15	Медь	Кислородная	0,001	7
16	Медь	Кислородная	0,01	14

Номер вар.	A	Б	В	pH
17	Медь	Водородная	0,0001	0
18	Медь	Водородная	0,01	7
19	Олово	Кислородная	,01	14
20	Олово	Кислородная	0,01	7
21	Олово	Водородная	0,001	0
22	Марганец	Водородная	0,01	7
23	Олово	Водородная	0,1	7
24	Цинк	Кислородная	0,001	7
25	Цинк	Водородная	0,01	0
26	Цинк	Водородная	0,1	7
27	Марганец	Кислородная	0,01	14
28	Марганец	Водородная	0,1	0
29	Цинк	Кислородная	0,1	14
30	Свинец	Кислородная	0,1	14

Пример 1. Определите термодинамическую возможность коррозии хрома с кислородной деполяризацией в щелочном растворе (pH 14) с концентрацией ионов Cr^{3+} , равной 0,001 моль/л.

Решение. Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$).

$$\Delta G = -nF\mathcal{E}\text{ДС},$$

где n – число электронов, участвующих в процессе,

F – постоянная Фардая (96500 Кл).

Для расчёта ЭДС рассчитаем потенциал окислителя ($\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$) и восстановителя ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}$). Определим потенциал кислородного электрода при 298 К согласно уравнению:

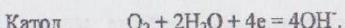
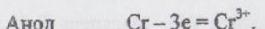
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{ pH} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg 0,21 - 0,059 \cdot 14 = 0,391 \text{ В.}$$

Рассчитаем потенциал металла в указанной среде:

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg C_{\text{Cr}^{3+}} = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 0,001 = -0,799 \text{ В.}$$

$$\mathcal{E}\text{ДС} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = 0,391 - (-0,799) = 1,19 \text{ В.}$$

ЭДС > 0, следовательно, $\Delta G < 0$. Коррозия возможна и описывается следующими уравнениями процессов, протекающих на анодных и катодных участках:



Пример 2. Определите термодинамическую возможность коррозии цадмия с водородной деполяризацией в кислом растворе (pH = 0) с концентрацией ионов Cd^{2+} , равной 0,01 моль/л.

Решение. Для определения возможности процесса коррозии рассчитаем потенциалы окислителя и восстановителя. Потенциал водородного электрода при 298 К описывается уравнением:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2}.$$

Учитывая, что $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм., рассчитаем потенциал окислителя:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 0 - 0,0295 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-7} = 0,186 \text{ В.}$$

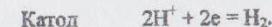
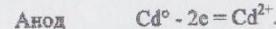
Рассчитаем потенциал восстановителя:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cd}^{2+}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,459 \text{ В.}$$

$$\mathcal{E}\text{ДС} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,186 - (-0,459) = 0,645 \text{ В.}$$

ЭДС > 0, следовательно, $\Delta G < 0$.

Коррозия возможна и выражается следующими уравнениями процессов на анодном и катодном участках:



Библиографический список

- Соколова Т.С. Классы неорганических соединений: Метод. указания к лабор. работе для студентов нехимических специальностей дневного, вечернего и заочного обучения / Перм. политехн. ин-т, Пермь. 1986. 20 с.