

Учреждение образования  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ  
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания  
для студентов 1-го курса заочной формы обучения  
специальность 40.01.01. Программное обеспечение информационных  
технологий

Минск 2002

## Общие методические указания

Дисциплину «Химия» изучают студенты 1-го курса заочной формы обучения всех специальностей университета.

Учебным планом по курсу предусмотрено чтение установочных и обзорных лекций, выполнение 2-х лабораторных работ, одной контрольной работы и сдача зачета.

На зачет студент предъявляет зачетную контрольную работу и отчеты по защищенным лабораторным работам.

В обзорных лекциях излагается материал по важнейшим разделам курса, даются методические указания (рекомендации) для самостоятельного изучения студентами остальной части программного материала. Лекции читаются в период установочно-экзаменационной сессии.

Основной вид учебных занятий студентов заочников – самостоятельная работа: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольных работ, лабораторного практикума, индивидуальные консультации.

Контрольные задания – основная форма контроля за самостоятельной работой. Рецензируя контрольную работу студента, преподаватель указывает на допущенные ошибки, рекомендует необходимую для выполнения заданий литературу.

При выполнении контрольных заданий следует строго придерживаться следующих требований:

1. номера и условия задач выполняются в том порядке, в каком они указаны в задании;
2. решения задач и ответы на вопросы должны быть полными и исчерпывающими. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования;
3. после выполнения задания приводится список используемой литературы;
4. работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена в университет на рецензирование;
5. после получения прорецензированной работы студент обязан выполнить указания рецензента; исправления нужно выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте;
6. если работа не зачтена, она выполняется повторно в соответствии с указаниями рецензента и высылается на рецензию вместе с незачтенной работой.

Номер варианта контрольного задания студента определяется последними двумя цифрами шифра студента. Работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.

Варианты контрольных работ представлены в таблице.

## Программа курса «Химия»

### Введение

Химия, как раздел естествознания, - наука о веществах и их превращениях. Значение химии для инженеров данной специальности. Роль химии в развитии современной техники, экологического образования и воспитания.

Основные законы химии в свете современных представлений.

Закон эквивалентов.

1. Элементы учения о строении вещества

Основы теории о строении атома. Квантовые числа. Квантово-механические законы: принцип Паули, правило Хунда и правило Клечковского. Электронные формулы

атомов. Основные характеристики атома: энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность.

Разновидность химической связи.

Метод валентных схем (ВС) в объяснении ковалентной связи. Химическая связь в структуре твердых тел. Ковалентные, ионные и металлические кристаллы. Особенности химической связи в полупроводниках.

2. Общие закономерности протекания физико-химических процессов.

Гомогенные и гетерогенные процессы. Факторы, влияющие на скорость физико-химических процессов. Закон действующих масс (ЗДМ), правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Энергия активации процесса.

Химическое равновесие, константа равновесия. Смещение химического равновесия.

Энергетические эффекты процессов: внутренняя энергия и энтальпия. Первый закон термодинамики. Энтропия системы, второй закон термодинамики. Свободная энергия Гиббса. Направленность и предел протекания физико-химических процессов. Уравнение изотермы и изобары химической реакции. Термодинамическая совместимость материалов при производстве микросхем и элементов электроники.

3. Растворы электролитов.

Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Ионное произведение воды, водородный показатель (рН).

4. Электрохимические процессы и явления.

Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы. Теория электродных потенциалов Нернста. Металлические и газовые (водородный и кислородный) электроды и их потенциалы. Гальванические элементы. Процессы электролиза. Законы Фарадея. Химические источники тока: первичные, аккумуляторы, топливные элементы. Специальные вопросы электролиза: гальванопокрытия, электрорафинирование, анодирование, катодное и анодное травление.

Электрохимическая коррозия и методы защиты.

5. Материалы в радиоэлектронике.

Периодическая таблица как основа классификации конструкционных материалов. Сложные полупроводники. Химическая связь в металлах и полупроводниках, их основные структурные типы. Физические и химические свойства металлов и полупроводников, использование их в конструкционной технике.

Лабораторные работы.

1. Кинетика физико-химических процессов. Химическое равновесие.
2. Электрохимические процессы и явления.
3. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии.

**Таблица вариантов контрольной работы**

<b>№ темы/ № вар.</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5	30	42	52	68	83	104	116	132
2	11	25	30	49	72	86	98	112	126
3	14	16	34	46	66	89	93	109	121
4	3	20	31	50	70	76	100	120	129
5	1	29	33	54	74	85	92	108	134
6	6	17	35	58	64	77	105	115	124
7	2	28	37	60	75	81	99	111	131
8	10	18	39	57	71	78	96	119	125
9	7	21	41	55	67	82	103	106	128
10	8	19	43	53	63	88	97	114	135
11	2	23	45	51	61	84	94	110	123
12	9	26	32	47	65	80	101	118	130
13	4	22	36	56	69	87	95	113	122
14	12	27	44	59	73	90	91	107	127
15	13	24	40	48	62	79	102	117	133
16	1	17	31	60	66	83	100	113	127
17	3	21	36	56	70	86	104	109	130
18	5	25	41	52	74	78	96	117	126
19	7	30	44	48	67	80	93	110	134
20	9	18	32	45	61	76	101	120	125
21	11	22	35	49	65	89	95	107	129
22	13	26	38	53	69	77	105	115	124
23	2	19	33	57	73	88	98	112	135
24	14	23	37	47	68	79	94	119	131
25	8	27	43	59	62	84	102	114	123
26	4	16	45	50	71	80	97	106	133
27	15	20	34	54	63	82	92	118	128
28	6	24	39	51	72	90	103	111	122
29	10	28	42	55	64	88	91	108	132
30	12	29	40	58	75	85	99	116	121

## 1. Эквиваленты простых и сложных веществ

*Эквивалент элемента (Э)* – это такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или с  $\frac{1}{2}$  моль атомов кислорода. Масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах, называется эквивалентной массой.

*Моль* – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого вида (атомов, молекул, ионов), равное числу Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$ ). Масса моля и эквивалентная масса выражается в г/моль или кг/моль. Молярная масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.).

*Эквивалент водорода (H)* равен его молю, а эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль.

*Эквивалент кислорода (O)* равен  $\frac{1}{2}$  его моля, а эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.

*Эквивалентным объемом* называют объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом газообразного вещества. При нормальных условиях (н.у.) эквивалентный объем находят исходя из молярного объема газов, равного 22.4 л. Так как в 1 моль молекулярного водорода ( $H_2$ ) содержится 2 его эквивалента, то эквивалентный объем водорода равен  $\frac{1}{2}$  молярного объема, т.е. 11.2 л; в 1 моль молекулярного кислорода ( $O_2$ ) содержатся 4 эквивалента, эквивалентный объем кислорода равен  $\frac{1}{4}$  молярного объема, т.е. 5.6 л.

Эквиваленты простых веществ рассчитываются по формуле

$$Э_{п.в.} = \frac{\mu}{B}, \quad (1.1)$$

где  $\mu$  - молярная масса элемента, г/моль;

$B$  - валентность.

Эквиваленты сложных веществ определяются из соотношения

$$Э_{сл.в.} = \frac{\mu_{сл.в.}}{B * n}, \quad (1.2)$$

где  $\mu$  - молярная масса соединения, г/моль;

$B$  - валентность элемента, образующего соединение;

$n$  - число атомов данного элемента в соединении.

Из формулы (1.2) следует:

$$Э_{к-ты} = \frac{\mu}{n_{(H^+)}} = \frac{\mu}{осн}; \quad (1.3)$$

$$Э_{осн} = \frac{\mu}{n_{(OH^-)}} = \frac{\mu}{кисл.}, \quad (1.4)$$

или

$$Э_{к-ты} = Э_{H_2} + Э_{кисл.ост} = 1 + \frac{\mu_{к.ост.}}{z}$$

$$Э_{осн} = Э_{ме} + Э_{(OH^-)} = \frac{\mu_{ме}}{B} + \frac{Э_{OH^-}}{z} \quad (1.5)$$

$$Э_{окс} = \frac{\mu}{B * n}, \quad (1.6)$$

или

$$Э_{окс} = Э_{эл} + Э_{O_2} = \frac{\mu_{эл}}{B} + 8 \quad (1.7)$$

$$\text{Эсоли} = \frac{\mu}{B * n} \quad (1.8)$$

или

$$\text{Эсоли} = \text{Эме} + \text{Экисл.ост.} = \frac{\mu_{\text{ме}}}{B} + \frac{\mu_{\text{кисл.ост.}}}{z}, \quad (1.9)$$

где  $z$  – заряд кислотного остатка.

В химических реакциях вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам или эквивалентным объемам – закон эквивалентов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{Э}_1}{\text{Э}_2} \quad (1.10)$$

или

$$\frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\text{Э}_1}^0}{V_{\text{Э}_2}^0}, \quad (1.11)$$

где  $V_1^0$  и  $V_2^0$  – объемы взаимодействующих газообразных веществ при н.у.;  $V_{\text{Э}_1}^0$  и  $V_{\text{Э}_2}^0$  – эквивалентные объемы этих веществ при н.у.

*Пример 1.* Выразить в молях: а)  $6.02 \cdot 10^{21}$  молекул  $\text{CO}_2$ ; б)  $1.20 \cdot 10^{24}$  атомов кислорода; в)  $2.0 \cdot 10^{23}$  молекул воды. Чему равны мольные массы этих веществ?

*Решение.* Исходя из определения моля имеем: а)  $6.02 \cdot 10^{21} / 6.02 \cdot 10^{23} = 0.01$  моль; б)  $1.2 \cdot 10^{24} / 6.02 \cdot 10^{23} = 2$  моль; в)  $2.00 \cdot 10^{23} / 6.02 \cdot 10^{23} = 1/3$  моль. Мольные массы вещества равны: а)  $\text{CO}_2$  – 44 г/моль;  $\text{O}_2$  – 32 г/моль;  $\text{H}_2\text{O}$  – 18 г/моль.

*Пример 2.* Определить эквиваленты и эквивалентные массы N, S и Cl в соединениях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ .

*Решение.* В указанных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется  $1/3$  моль азота,  $1/2$  моль серы и 1 моль хлора. Отсюда эквиваленты и эквивалентные массы равны:  $\text{Э}_\text{N} = 1/3$  моль =  $1/3 \cdot 14 = 4.67$  г/моль;  $\text{Э}_\text{S} = 1/2$  моль =  $1/2 \cdot 32 = 16$  г/моль;  $\text{Э}_\text{Cl} = 1$  моль =  $1 \cdot 35.5 = 35.5$  г/моль.

*Пример 3.* На восстановление 7.09 г оксида двухвалентного металла требуется 2.24 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентные массы оксида и металла. Чему равны атомная и молекулярная массы металла?

*Решение.* Исходя из соотношений (1.10) и (1.11)

$$\frac{m_{\text{окс}}}{V_{\text{H}_2}^0} = \frac{\text{Э}_{\text{окс}}}{V_{\text{ЭH}_2}^0}, \quad \frac{7.09}{2.24} = \frac{\text{Э}_{\text{окс}}}{11.2},$$

$$\text{Э}_{\text{окс}} = \frac{7.09 \cdot 11.2}{2.24} = 35.45 \text{ г/моль. Так как } \text{Э}_{\text{окс}} = \text{Э}_{\text{ме}} + \text{Э}_{\text{O}_2} = \text{Э}_{\text{ме}} + 8,$$

то  $\text{Э}_{\text{ме}} = 35.45 - 8 = 27.45$  г/моль. Исходя из уравнения (1.1)

$$\mu_{\text{ме}} = \text{Э} \cdot B = 27.45 \cdot 2 = 54.9 \text{ г/моль. Атомная масса металла равна } 54.9 \text{ а.е.м.}$$

*Пример 4.* Из 3.85 г нитрата металла получено 1.6 г его гидроксида. Вычислить эквивалентную массу металла.

*Решение.* Используя соотношения (1.5) и (1.9) запишем

$$\frac{m_{\text{соли}}}{m_{\text{осн}}} = \frac{\text{Э}_{\text{Me}} + \text{Э}_{(\text{NO}_3^-)}}{\text{Э}_{\text{Me}} + \text{Э}_{(\text{OH}^-)}}, \quad \frac{3.85}{1.6} = \frac{\text{Э}_{\text{Me}} + 62}{\text{Э}_{\text{Me}} + 17}$$

Откуда Эме = 15 г/моль.

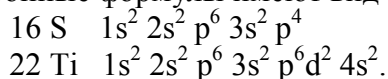
1. Определите эквивалент и эквивалентную массу фосфора, кислорода и брома в соединениях  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}$ .
2. Некоторый элемент проявляет валентность 3 и 5 в соединениях: хлориде и оксиде соответственно. Содержание хлора в хлориде 77.45 мас.%, кислорода в оксиде 56.35 мас.%. Установите, что это за элемент и формулы указанных соединений.
3. Из 1.35 г оксида металла получается 3.15 г его нитрата. Вычислите эквивалентную массу его металла.  
Ответ: 32.5 г/моль.
4. Из 1.3 г гидроксида металла получается 2.85 г его сульфата. Вычислите эквивалентную массу металла.  
Ответ: 9 г/моль.
5. Оксид трехвалентного элемента содержит 31.58% кислорода. Вычислите эквивалентную массу, мольную массу и атомную массу этого элемента.
6. Один оксид марганца содержит 22.56% кислорода, другой – 50.60%. Вычислите эквивалентную массу и стехиометрическую валентность марганца в этих оксидах. Составьте формулы оксидов.
7. В 2.48 г оксида одновалентного металла содержится 1.84 г металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равны мольная и атомная массы этого металла?
8. 3.04 г некоторого металла вытесняют 0.252 г водорода, 26.965 г серебра и 15.885 г меди из соединений этих элементов. Вычислите эквивалентные массы данных металлов.
9. Оксид металла содержит 28.57% кислорода, а его фторид 48.72% фтора. Вычислите эквивалентные массы металла и фтора.
10. При восстановлении 1.2 г оксида металла (II) водородом образовалось 0.27 г воды. Определите эквивалентную и мольную массы металла.
11. Вещество содержит 38.0% серы и мышьяк. Эквивалентная масса серы 16.0 г/моль. Вычислите эквивалентную массу и стехиометрическую валентность мышьяка, составьте формулу данного сульфида.
12. При окислении 16.74 г двухвалентного металла образовалось 21.54 г оксида. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равна мольная и атомная масса металла?
13. При взаимодействии 3.24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4.03 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу и атомную массу металла.
14. Какой объем при н.у. занимает эквивалентная масса кислорода? Вычислите эквивалентную и мольную массу двухвалентного металла, если на окисление 8.34 г этого металла пошло 0.68 л кислорода (н.у.).
15. На образование 0.97 г оксида металла (III) израсходовано 0.1 г кислорода, а на взаимодействие этого же количества металла с хлором – 0.14 л хлора (н.у.). Вычислите эквивалентную и мольную массы металла и эквивалентную массу хлора.

## 2. Элементы учения о строении атома. Химическая связь и ее реализация в структуре твердых тел

*Пример 1.* Составить электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22.

*Решение.* Электронные формулы изображают распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням. Электронная конфигурация обозначается группами символов  $nl^x$ , где  $n$  – главное квантовое число, принимающее значения от 1 до  $\infty$ .  $l$  – орбитальное квантовое число, принимающие значение от 0 до  $(n-1)$  и соответствующие им буквенные обозначения: s, p, d, f;  $x$  – число электронов в данном подуровне, определяемое принципом запрета Паули. Заполнение электронами уровней и подуровней происходит в соответствии с правилом Клечковского (с меньшим значением суммы  $n+l$ ).

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в периодической таблице, то для элементов №16 (сера) и №22 (титан), электронные формулы имеют вид



*Пример 2.* Какую высшую и низшую степени окисления проявляют селен и бром? Составьте формулы соединений этих элементов, отвечающих этим степеням окисления.

*Решение.* Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической таблицы, в которой он находится.

Низшая степень окисления определяется количеством электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки внешнего квантового уровня ( $ns^2 np^6$ ).

Данные элементы находятся соответственно в VI и VII группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня  $ns^2 np^4$  и  $ns^2 np^5$ . Сумма электронов на внешнем уровне и определяет высшую степень окисления: у атома Se +6, у атома Br +7. Низшая степень окисления равна соответственно -2 и -1. Примеры соединений, отвечающих этим степеням окисления:  $\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Se}$ ;  $\text{KBrO}_4$  и  $\text{KBr}$ .

*Пример 3.* Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа  $\text{AB}_n$ , если связь в них образуется за счет  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$  – гибридизованных орбиталей атома A?

*Решение.* Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании химических связей не только «чистых» атомных орбиталей (АО), но и «смешанных», так называемых гибридных АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяются и образуются орбитали новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей равно числу исходных.

При  $sp$  – гибридизации образуются две гибридные орбитали, расположенные друг относительно друга под углом  $180^\circ$ .

Молекула  $\text{AB}_2$  имеет линейное строение.

При  $sp^2$  – гибридизации образуются три гибридные орбитали, расположенные под углом  $120^\circ$ . Молекула  $\text{AB}_3$  имеет плоское строение, пространственная конфигурация молекулы – треугольная.

При  $sp^3$  – гибридизации образуются четыре гибридные орбитали, расположенные под углом  $109^\circ$ . Молекула  $\text{AB}_4$  имеет пространственное тетраэдрическое строение.



*Пример 4.* Какая из связей H-Cl, H-Se, H-K является наиболее полярной? К какому из атомов смещена общая электронная пара?

*Решение.* Общая электронная пара всегда смещена к атому с большим значением электроотрицательности. Относительные электроотрицательности (ОЭО) для водорода, хлора, селена, калия соответственно равны: 2.1; 2.83; 2.4; 0.9 (Табл. 1 приложения). Чем больше разность (ОЭО) соединяющихся атомов, тем связь более полярна.

$\Delta$  ОЭО H-Cl = 2.83-2.1=0.73, смещение электронного облака связи в сторону атома хлора.

$\Delta$  ОЭО H-Se=2.4-2.1=0.3, смещение электронного облака связи в сторону атома селена.

$\Delta$  ОЭО H-K=2.1-0.9=1.2, смещение электронного облака в сторону атома водорода. Следовательно, наиболее полярной является связь H-K.

16. В чем заключается принцип Паули и правило Хунда? Ответ подтвердите на примере любого p- и d- элементов четвертого периода.
17. Напишите электронные формулы атомов индия, галлия, мышьяка. На каких подуровнях расположены их валентные электроны?
18. В чем заключается правило Клечковского? Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4s или 3d; 5s или 4p? Составьте электронную формулу атома скандия.
19. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность s-, p- элементов в группах периодической таблицы с увеличением порядкового номера. Почему?
20. Что такое электроотрицательность (ЭО) и относительная электроотрицательность? Как изменяется ЭО p- элементов в периодах и группах с увеличением порядкового номера?
21. Что называется энергией сродства к электрону? В каких единицах она выражается? Как изменяется окислительная способность неметаллов в периодах и группах с увеличением порядкового номера?
22. Какая химическая связь называется ионной? В каком из перечисленных ниже соединений связь больше всего приближается к ионной: HCl, NaCl, Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> ? Ответ мотивируйте.
23. Что называется электрическим моментом диполя? Как изменяется величина электрического момента диполя с увеличением полярности молекул различных соединений? Ответ подтвердите примерами.
24. Дайте характеристику аморфного и кристаллического состояния вещества. Приведите примеры.
25. Ковалентная связь и ковалентные кристаллы. Основные типы кристаллических решеток. Координационные числа. Приведите примеры.
26. Ионные и металлические кристаллы. Чем отличается структура кристаллов NaCl от структуры кристаллов Na?
27. Что называется электрическим моментом диполя молекулы? Почему молекулы простых веществ и некоторых сложных веществ с полярными связями не имеют дипольного момента?
28. Исходя из теории гибридизации, объясните тетраэдрическую структуру кремния и линейную структуру теллура. Чему равны координационные числа в этих структурах?
29. Метод валентных схем (ВС) в объяснении ковалентной связи: насыщенность, направленность, полярность. Приведите примеры.
30. При взаимодействии SiF<sub>4</sub> с HF образуется сильная кислота H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, диссоциирующая на ионы 2H<sup>+</sup> и [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Может ли подобным образом

протекать реакция между  $\text{CF}_4$  и  $\text{HF}$ ? Укажите тип гибридизации АО кремния в ионе  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ .

### 3. Энергетика физико-химических процессов и их направленность

Энергетические (тепловые) эффекты физико-химических процессов рассчитываются, исходя из 1-го закона термодинамики, согласно которому

$$Q = \Delta U + A'_m + P\Delta V, \quad (3.1)$$

где  $Q$  – количество теплоты, подведенное к системе или отданное системой, Дж;

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы, кДж;

$A'_m$  – максимальная полезная работа, совершенная системой, Дж;

$P\Delta V$  – работа против сил внешнего давления, Дж;

Для химических реакций чаще всего  $A = P\Delta V$ , а  $A'_m = 0$ . Отсюда, в изохорном процессе ( $V = \text{const}$ )  $P\Delta V = 0$ , тогда

$$Q_V = \Delta U. \quad (3.2)$$

В изобарном процессе ( $P = \text{const}$ )

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta H, \quad (3.3)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии (полной энергии расширенной системы).

$$Q_P - Q_V = P\Delta V \quad (3.4)$$

или

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (3.5)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ, равное

$$\Delta n = \sum n_{\text{пр}} - \sum n_{\text{исх}} \quad (3.6)$$

Для экзотермических процессов, идущих с выделением энергии  $\Delta H < 0$ , для эндотермических, идущих с поглощением энергии,  $\Delta H > 0$ .

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n \quad (3.7)$$

и следствие из него

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n' \Delta H_{\text{обр.пр.}} - \sum n'' \Delta H_{\text{обр.исх}}, \quad (3.8)$$

где  $n'$  и  $n''$  – числа молей реагирующих веществ, равные коэффициентам, стоящим в уравнении реакции;

$\Delta H_{\text{обр}}$  – энтальпии образования сложных веществ из простых ( $\Delta H_{\text{обр}}$  простых веществ при стандартных условиях приняты за нуль). Энтальпии образования 1 моля сложных веществ, определенные при стандартных условиях ( $P = 101$  кПа;  $T = 298$  К), обозначаются  $\Delta H^0_{298}$  и приводятся в справочных таблицах (табл.3 приложения).

Зависимость теплового эффекта ( $\Delta H$ ) от температуры (температурный коэффициент теплового эффекта) выражается уравнением Киергофа

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}(T)} = \Delta H^0_{\text{х.р.}298} + \Delta C_{\text{рх.р.}298}(T - 298), \quad (3.9)$$

где

$$\Delta C_{\text{р}298 \text{ х.р.}} = \sum n' C^0_{\text{р}298 \text{ пр}} - \sum n'' C^0_{\text{р}298 \text{ исх}} \quad (3.10)$$

$C^0_{\text{р}}$  – изобарные теплоемкости веществ, измеренные при ст.у., Дж/моль К (табл.3 приложения). При этом условно принято, что  $C_{\text{р}} \neq f(T)$ .

Направленность самопроизвольных процессов, протекающих при  $P=\text{const}$ , определяются согласно 1-му и 2-му законам термодинамики из соотношения

$$\Delta G_{T,x,p}^0 = \Delta H_{T,x,p}^0 - T_{\Delta} S_{T,x,p}^0 \quad (3.11)$$

где  $\Delta G_{T,x,p}^0$  – изменение свободной энергии системы, убыль которой в равновесных процессах равна максимально полезной работе, т.е.

$$A_{\text{м}} = -\Delta G \quad (3.12)$$

$T_{\Delta} S_{T,x,p}^0$  – связанная энергия системы, которая не может быть превращена в полезную работу, а идет на нагревание или увеличение беспорядка в системе;

$\Delta S_{T,x,p}^0$  – изменение энтропии системы, характеризующей меру беспорядка в системе.

Абсолютные энтропии простых и сложных веществ, рассчитанные при ст.у. на 1 моль вещества, обозначаются  $S_{298}^0$ , Дж/моль\*К и представлены в справочной таблице 3 (приложения).

$$\Delta S_{298,x,p}^0 = \sum n' S_{298, \text{пр}}^0 - \sum n'' S_{298, \text{исх}}^0 \quad (3.13)$$

При температурах, отличных от стандартной,

$$\Delta S_{T,x,p}^0 = \Delta S_{298,x,p}^0 + \Delta C_{p,298}^0 \ln \frac{T}{298} \quad (3.14)$$

Если при данных условиях  $\Delta G < 0$  – процесс протекает самопроизвольно; если  $\Delta G > 0$  – процесс в выбранном направлении невозможен. Если  $\Delta G = 0$  – система находится в равновесии.

Пренебрегая зависимостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры, можно приблизительно установить температуру наступления химического равновесия. Так как  $\Delta G$  при равновесии равно нулю, то  $\Delta H - T_{\Delta} \Delta S = 0$  или

$$T = \frac{\Delta H * 10^3}{\Delta S} \quad (3.15)$$

*Пример 1.* Определить направленность реакции



при стандартном давлении (101 кПа) и температуре 798 К.

*Решение.* Направление реакции определяется изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), учитывая, что реакция протекает самопроизвольно в сторону уменьшения свободной энергии ( $\Delta G < 0$ ).

Исходя из уравнения (3.11) запишем

$$\Delta G_{798,x,p}^0 = \Delta H_{798,x,p}^0 - 798 \Delta S_{798,x,p}^0$$

Используя уравнение (3.9), находим

$$\Delta H_{798,x,p}^0 = \Delta H_{298,x,p}^0 - \Delta C_{p,298,x,p}^0 (798-298),$$

а из уравнения (3.14) определяем

$$\Delta S_{798,x,p}^0 = \Delta S_{298,x,p}^0 + \Delta C_{p,298,x,p}^0 \ln \frac{798}{298}$$

При этом зависимостью теплоемкости от температуры пренебрегаем. Используя данные табл.3 приложения, рассчитаем значения  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$ , и  $\Delta C_{p,298}^0$ .

$$\Delta H_{298,x,p}^0 = \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3 \Delta H_{\text{SO}_3}^0 = -3434 - (-1675) - 3(-395.2) = -570 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298,x,p}^0 = S_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3 S_{\text{SO}_3}^0 = 239.2 - 50.92 - 3*256.69 = -581.8 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta C_{p,298,x,p}^0 = C_{p,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - C_{p,\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3 C_{p,\text{SO}_3}^0 = 338.3 - 114.56 - 3*57.32 = 49.8 \text{ Дж/К}$$

Находим

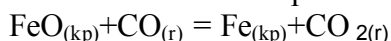
$$\Delta G_{798,x,p}^0 = -570000 + 49.8 * 500 - 798(-581.8 + 49.8 \ln \frac{798}{298}) = -119.77 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta G < 0$ , реакция идет самопроизвольно в сторону образования сульфата алюминия.

31. Используя справочные данные (табл.3 приложения), определить, какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительнее при стандартных условиях:
- $$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)};$$
- $$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{S}_{(кр)}.$$
32. Определите направление реакции
- $$2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{SO}_{3(r)}$$
- при стандартном давлении и температуре  $500^\circ\text{C}$  ( $C_p \neq f(T)$ ).
33. Определите термодинамическую возможность восстановления железа по реакции
- $$\text{Fe}_3\text{O}_{4(кр)} + 4\text{CO}_{(r)} = 3\text{Fe}_{(кр)} + 4\text{CO}_{2(r)}$$
- при стандартном давлении и температуре  $1000^\circ\text{C}$  ( $C_p \neq f(T)$ ).
34. Определите термодинамическую возможность восстановления Mg из его оксида водородом при стандартных условиях. В каком направлении пойдет процесс, если температуру повысить до  $1000^\circ\text{C}$  ( $P=101$  кПа)?
35. Укажите направление реакции
- $$\text{MgCO}_{3(кр)} = \text{MgO}_{(кр)} + \text{CO}_{2(r)}$$
- при нормальном давлении ( $p=101$  кПа) и температуре  $500^\circ\text{C}$ . Ответ дайте на основании термодинамических расчетов.
36. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции
- $$\text{SiO}_{2(кр)} + 2\text{CO}_{(r)} = \text{Si}_{(кр)} + 2\text{CO}_{2(r)}$$
- при стандартных условиях? Определите температуру, при которой вероятность протекания реакций в обоих направлениях одинакова.
37. Определите термодинамическую возможность восстановления железа (III) из его оксида водородом по уравнению
- $$\text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)} + 3\text{H}_{2(r)} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}_{(r)}$$
- при стандартных условиях. При какой температуре вероятность протекания реакции в обоих направлениях будет одинакова?
38. На основании термодинамических расчетов определите температуру наступления равновесия в системе
- $$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}.$$
- При каких температурах более сильным окислителем является кислород, а при каких - хлор?
39. Вычислите изменение энтальпии, энтропии и определите направление протекания реакции
- $$\text{Fe}_3\text{O}_{4(кр)} + \text{CO}_{(r)} = 3\text{FeO}_{(кр)} + \text{CO}_{2(r)}$$
- при  $425^\circ\text{C}$ .
40. Возможно ли восстановление кальция из его оксида оксидом углерода (II) при стандартных условиях? Ответ дайте на основании термодинамических расчетов, используя справочные данные (табл.3 приложения).
41. На основании термодинамических расчетов докажите невозможность протекания реакции
- $$\text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)} + 3\text{H}_{2(r)} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}_{(r)}$$
- при стандартных условиях. Определите температуру, выше которой эта реакция возможна.
42. Определите термодинамическую возможность протекания реакции
- $$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}$$
- при стандартных условиях? Как повлияет повышение температуры на термодинамическую вероятность протекания процесса и почему?
43. Объясните, почему процессы растворения кристаллических веществ в воде протекают самопроизвольно при стандартных условиях несмотря на знак  $\Delta H$ ?

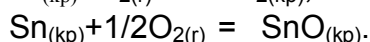
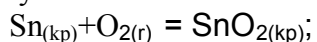
Почему при повышении температуры термодинамическая вероятность их растворения возрастает?

44. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



при стандартных условиях? Определите температуру, при которой вероятность протекания процесса в обоих направлениях будет одинакова.

45. Учитывая роль энтальпийного и энтропийного факторов и температуры в определении величин  $\Delta G$ , выделите четыре типа реакций, различающихся термодинамической возможностью и условиями их протекания. Определите, какая из приведенных ниже реакций предпочтительнее при стандартных условиях:



#### 4. Кинетика химических процессов. Химическое равновесие

Скорость ( $v$ ) химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и внешних факторов: температуры, давления, наличия катализатора.

Зависимость скорости гомогенных (однофазных) реакций выражается *законом действующих масс* (ЗДМ): скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции



где  $k$  - константа скорости реакции, которая зависит от температуры, катализатора и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации;

$C$  - концентрация газообразных (жидких) веществ, моль/л.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется по приближенному правилу Вант - Гоффа

$$v_{t_2} = v_{t_1} * \varphi^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (4.2)$$

где  $\varphi$  - температурный коэффициент реакции принимающий значение от 2-х до 4-х в зависимости от природы реагирующих веществ.

Точная зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$2.3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} * \frac{T_2 - T_1}{T_2 * T_1} \quad (4.3)$$

где  $k_2$  и  $k_1$  константы скоростей при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;

$Ea$  - энергии активации реакции, минимальная, дополнительная энергия, которую нужно сообщить средней энергии частиц, чтобы произошло взаимодействие, кДж/моль;

$R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль\*К.

Для обратимых реакций при достижении равенства скоростей прямой и обратной реакций наступает состояние химического равновесия, численно характеризуемое константой равновесия  $K_C$ . Например, для равновесной системы



$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_4} * C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}_2}^2 * C_{\text{CO}}^2} \quad (4.4)$$

Константа равновесия не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

Зависимость константы равновесия от температуры определяется по уравнению изобары

$$2.3 \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} * \frac{T_2 - T_1}{T_2 * T_1} \quad (4.5)$$

где  $K_2$  и  $K_1$  константы равновесия при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно;

$\Delta H$  - тепловой эффект реакции, кДж.

Взаимосвязь между  $\Delta G$ , определяющей направленность процесса и  $K$ , характеризующий предел его протекания в данном направлении выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T = -2.3RT \lg K \quad (4.6)$$

46. При  $150^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Вычислите, через сколько минут закончилась бы эта реакция при  $200^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент равен 3.
47. Вычислите энергию активации процесса, если при  $15^\circ\text{C}$  реакция происходит до конца за 60 сек., а при  $25^\circ\text{C}$  за 30 сек.
48. Вычислите константу равновесия при стандартных условиях для гетерогенной реакции  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{кр}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$ ,  
если  $\Delta H_{\text{х.р.}} = -27$  кДж;  $\Delta S_{\text{х.р.}} = 15.4$  дЖ/К. В какую сторону сместится равновесие, если в системе увеличить температуру? Как изменится при этом константа равновесия?
49. Для реакции  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$  константы равновесия при температурах  $300^\circ\text{C}$  и  $360^\circ\text{C}$  соответственно равны  $1.62 \cdot 10^{-2}$  и  $1.25 \cdot 10^{-2}$ . Вычислите тепловой эффект реакции ( $\Delta H$ ). В каком направлении сместится равновесие при повышении: а) температуры; б) давления?
50. Используя табличные значения термодинамических величин (табл.3 приложения), вычислите константу равновесия при стандартных условиях для реакции  
 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ .  
Как изменится ее значение при увеличении температуры? В какую сторону сместится равновесие, если увеличить общее давление в системе?
51. Скорость реакции  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$  увеличилась в 9 раз. Как изменились концентрации реагирующих веществ по сравнению с первоначальными? Как изменится скорость реакции если давление в системе увеличить в 2 раза?
52. Вычислите энергию активации и константу скорости при  $303$  К реакции  
 $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ ,  
если константы скоростей этой реакции при  $288$  и  $313$  К соответственно равны  $3.1 \cdot 10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ мин $^{-1}$  и  $8.15 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ мин $^{-1}$ . Как изменится  $E_a$  при введении в систему ингибитора?
53. Какие условия будут способствовать большему выходу газа  $\text{SO}_3$  по реакции  
 $\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{г})$ ,  
если  $\Delta H_{\text{х.р.}} = -99$  кДж/моль. Какая масса  $\text{SO}_2$  израсходуется при образовании  $\text{SO}_3$  массой  $10$  г.
54. В сосуде емкостью  $10$  л установилось равновесие.  
 $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г}) \quad \Delta H < 0$ .

Состав равновесной смеси: 11 г CO; 36 г Cl<sub>2</sub>; 42 г COCl<sub>2</sub>. Вычислите константу равновесия и определите давление газовой смеси. Как изменится константа равновесия с увеличением температуры?

55. В каком направлении сместится равновесие в системе  
 $A_{2(r)} + B_{2(r)} \rightleftharpoons 2AB(r)$ ,  
если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 10<sup>0</sup>? Температурный коэффициент прямой реакции равен 2, а обратной -3. Каков знак ΔH этой реакции?
56. Вычислите константу равновесия при стандартной температуре реакции  
 $Fe_2O_{3(кр)} + 3CO(r) = 2Fe(кр) + 3CO_{2(r)}$ ,  
если  $\Delta H^0_{298 \text{ x.p.}} = -27 \text{ кДж}$ , а  $\Delta S^0_{298 \text{ x.p.}} = 15.4 \text{ Дж/К}$ . Определите, как изменится константа равновесия при повышении температуры до 125<sup>0</sup>С?
57. В состоянии равновесия в системе  
 $N_{2(r)} + I_{2(r)} \rightleftharpoons 2HI(r)$   
концентрации вещества были, моль/л: 7.84 N<sub>2</sub>; 0.18 I<sub>2</sub> и 8.46 HI. Вычислите константу равновесия и изменение свободной энергии ΔG при 500<sup>0</sup>С. Как повлияет на равновесие увеличение давления в системе в 2 раза?
58. Для реакции  $4HCl(r) + O_{2(r)} = 2Cl_{2(r)} + 2H_2O(r)$  константы равновесия при температурах 960 и 1000 К соответственно равны 0.11 и 0.05. Вычислите тепловой эффект этой реакции (ΔH). В каком направлении сместится равновесие при повышении: а) давления; б) температуры?
59. В какую сторону сместится равновесие в системе  
 $2NO(r) + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons 2NOCl(r) - \Delta H$ ,  
если общее давление в системе понизить в 4 раза и одновременно повысить температуру на 40<sup>0</sup>С? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакции равны соответственно 2 и 5.
60. Для реакции  $N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO(r)$  константы равновесия при 2300 и 2600 К соответственно равны  $1.69 \cdot 10^{-3}$  и  $5.3 \cdot 10^{-3}$ . Вычислите тепловой эффект реакции. Почему синтез оксидов азота из азота и кислорода возможен только при высоких температурах?

## 5.Химия металлов и полупроводников

61. Охарактеризуйте особенности электронного строения атомов и структуры р-металлов III группы. Алюминий: нахождение в природе, физические и химические свойства. Применение Al и его соединений в конструкционной технике.
62. Элементарные полупроводники и их классификация по периодической таблице. Особенности химической связи и структуры полупроводников IV группы.
63. Кремний: нахождение в природе и получение химически чистого и спектрально чистого кремния. Приведите примеры реакций взаимодействия Si с элементарными окислителями: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и C. Охарактеризуйте получаемые при этом соединения кремния и применение их в конструкционной технике.
64. Охарактеризуйте общие физические и химические свойства d-Me подгруппы ванадия. Напишите уравнения реакций взаимодействия их с элементарными окислителями и минеральными кислотами. Применение d-Me и их соединений в технике.
65. Составьте электронную формулу кремния. С позиции метода валентных схем объясните тетраэдрическую структуру кремния. К какому структурному типу относится кристаллическая решетка кремния? Дайте графическое изображение элементарной ячейки.

66. Германий: нахождение в природе и получение в чистом виде. Особенности физических и химических свойств (на конкретных примерах). Применение в полупроводниковой технике.
67. Охарактеризуйте физические и химические свойства металлов подгруппы железа. Взаимодействие железа с кислородом, водой и кислотами. Применение железа и его сплавов в конструкционной технике.
68. Особенности структуры и физических свойств металлов подгруппы меди. Сравните химическую активность в ряду Cu-Ag-Au приведением уравнений химических реакций. Применение этих металлов в полупроводниковой технике.
69. Объясните явление изоморфизма. Приведите конкретные примеры. Объясните природу образования неограниченных твердых растворов в системе Si-Ge. Дайте графическое изображение элементарной ячейки кристаллической решетки указанных полупроводников.
70. Сложные полупроводники и их классификация по периодической таблице. Приведите примеры алмазоподобных полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ . Особенности химической связи и структуры. Применение их в полупроводниковой технике.
71. Металлическая связь и металлические кристаллы. Основные типы кристаллических решеток. Явление изо- и полиморфизма. Особенности общих физических и химических свойств металлов и их соединений.
72. Охарактеризуйте свойства Si и его соединений с кислородом. Взаимодействие Si и  $SiO_2$  с растворами кислот и щелочей. Использование особенностей взаимодействия в технологии изготовления полупроводниковых приборов.
73. Углерод и его аллотропические модификации: алмаз и графит. Особенности структуры их кристаллических решеток, физических и химических свойств. Применение алмаза и графита в полупроводниковой технике.
74. Особенности химической связи в металлах и полупроводниках. Основные типы их кристаллических решеток. Координационные числа. Общие характерные физические свойства. Классификация металлов и полупроводников по периодической таблице.
75. Металлы подгруппы титана и хрома. Физические и химические свойства. Применение этих металлов и их соединений в конструкционной технике.

## 6. Растворы электролитов

*Электролиты* - вещества, в которых перенос электричества осуществляется ионами: катионами и анионами. К ним относятся: водные растворы кислот, оснований и солей.

*Электролитическая диссоциация* - процесс распада молекул этих соединений на ионы под действием диполей воды.

Способность диссоциировать численно характеризуется степенью диссоциации ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{M_{\text{дис}}}{M_{\text{общ}}} \quad (6.1)$$

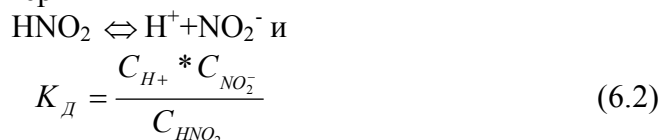
где  $M_{\text{дис}}$  - число диссоциируемых молекул;  $M_{\text{общ}}$  - общее число растворенных в воде молекул.

В зависимости от величины  $\alpha$  электролиты делятся на сильные ( $\alpha \rightarrow 1$ ) и слабые ( $\alpha \ll 1$ ).

Сильные электролиты диссоциируют необратимо, например  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



Слабые электролиты диссоциируют обратимо и численно характеризуются константой диссоциации. Например



Взаимосвязь между  $K_D$  и  $\alpha$  устанавливается уравнением Оствальда

$$K_D = \alpha^2 C_\mu \quad (6.3)$$

где  $C_\mu$  - концентрация электролита, моль/л

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_\mu}} \quad (6.4)$$

Концентрация ионов в растворе слабого электролита определяется по уравнению

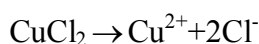
$$C_{\pm} = C_\mu \cdot \alpha = \sqrt{K_D * C_\mu} \quad (6.5)$$

где  $C_{\pm}$  - концентрация ионов, моль/л.

Концентрация ионов в растворе сильного электролита определяется по уравнению

$$C_{\pm} = C_\mu \cdot \alpha \cdot n, \quad (6.6)$$

где  $n$  - число ионов, на которые распадается одна молекула электролита. Например:



$$C_{\text{Cu}^{2+}} = C_\mu (\text{CuCl}_2) \text{ и } C_{\text{Cl}^-} = C_\mu (\text{CuCl}_2) * 2, \text{ считая } \alpha = 1$$

Одной из важнейших характеристик растворов электролитов является водородный показатель (рН), определяющий кислотность, основность или нейтральность среды.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; \quad (6.7)$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}; \quad (6.8)$$

В чистой воде, являющейся слабым электролитом  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ,

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_D C_\mu} = \sqrt{1.8 * 10^{-16} * 55.6} = 10^{-7} \text{ моль / л}$$

где  $K_D = 1.8 * 10^{-16}$  - константа диссоциации воды;  $C_\mu = 1000/18 = 55.5$  - число молей воды в одном литре, принимая  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$ .

Произведение  $C_{\text{H}^+} * C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$  называется ионным произведением воды и является величиной постоянной при постоянной температуре (298 К). Отсюда,

$$\text{pH} = 7 - \text{нейтральная среда}; \quad (6.9)$$

$$\text{pH} < 7 \text{ до } 0 - \text{кислая среда}; \quad (6.10)$$

$$\text{pH} > 7 \text{ до } 14 - \text{щелочная среда}; \quad (6.11)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (6.12)$$

*Пример 1.* Вычислить концентрацию ионов водорода ( $C_{\text{H}^+}$ ) в 0.1 М растворе хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$  ( $K_D = 5 * 10^{-8}$ ).

*Решение:* т.к.  $\text{HClO}$  является слабым электролитом то диссоциирует по уравнению  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ .

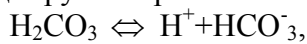
Исходя из уравнения (6.5)

$$C_{\text{H}^+} = C_\mu \alpha = C_\mu \sqrt{\frac{K_D}{C_\mu}} = \sqrt{K_D * C_\mu} = \sqrt{5 * 10^{-8} * 10^{-1}} = 7 * 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Ответ:  $C_{H^+} = 7 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

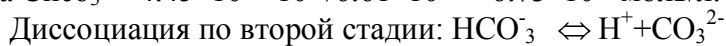
*Пример 2.* Определите концентрацию ионов  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в 0.01 М растворе угольной кислоты  $H_2CO_3$ , если  $pH = 4.18$   
( $K_{D1} = 4.45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{D2} = 4.69 \cdot 10^{-11}$ .)

*Решение.* Из уравнения (6.7) находим концентрацию ионов  $H^+$  в растворе  
 $-lg C_{H^+} = 4.18$ ;  $C_{H^+} = 6.61 \cdot 10^{-5}$  моль/л  
Запишем уравнение диссоциации  $H_2CO_3$ , учитывая, что слабые многоосновные кислоты диссоциируют обратимо по стадиям:



$$K_{D1} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = \frac{6.61 \cdot 10^{-5} \cdot C_{HCO_3^-}}{10^{-2}} = 4.45 \cdot 10^{-7}$$

отсюда  $C_{HCO_3^-} = 4.45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / 6.61 \cdot 10^{-5} = 6.73 \cdot 10^{-5}$  моль/л.



$$K_{D2} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = \frac{6.61 \cdot 10^{-5} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{10^{-2}} = 4.69 \cdot 10^{-11}$$

откуда  $C_{CO_3^{2-}} = 4.69 \cdot 10^{-11} \cdot 6.73 \cdot 10^{-5} / 6.61 \cdot 10^{-5} = 4.8 \cdot 10^{-11}$  моль/л

*Ответ.*  $C_{HCO_3^-} = 6.73 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{CO_3^{2-}} = 4.8 \cdot 10^{-11}$  моль/л.

*Пример 3.* Определить pH 0.01 М раствора гидроксида натрия NaOH.

*Решение.* Основание NaOH является сильным и диссоциирует необратимо до конца ( $\alpha=1$ ), т.е.  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Используя уравнение 6.6 находим концентрацию ионов  $OH^-$

$$C_{OH^-} = C_{\mu} \alpha^n = 0.01 \text{ моль/л } (\alpha = 1; n = 1)$$

по уравнению 6.8 находим

$$pOH = -lg C_{OH^-} = -lg 10^{-2} = 2,$$

а из уравнения 6.12 определим pH:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12.$$

*Ответ:* pH = 12.

76. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты  $HNO_2$  будет равна 0.2? Определите pH раствора.

(При решении задач используйте данные табл.4 приложения.)

77. Определите pH 0.005 М раствора уксусной кислоты. Как изменится степень ее диссоциации и pH раствора при уменьшении ее концентрации в 5 раз.

78. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOH в 0.2 М растворе равна 0.3.

Запишите уравнение диссоциации, выражение для константы диссоциации и вычислите ее значение. Определите pH раствора.

79. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0.2 М растворе равна 0.03.

Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  и определите pH и pOH раствора.

80. Вычислите pH 0.1 М раствора  $H_2SO_4$  если степень ее диссоциации равна 90%.

81. Вычислите pH 0.1 М раствора угольной кислоты, учитывая диссоциацию только по первой стадии. Запишите уравнение диссоциации и выражение для константы диссоциации.

82. Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  и рН 0.2 М раствора сернистой кислоты  $H_2SO_3$ , учитывая только первую ступень диссоциации. Запишите уравнение диссоциации и выражение для константы диссоциации.
83. Вычислите рН раствора полученного растворением в 1-ом литре воды 0.44 г углекислого газа  $CO_2$ . Запишите уравнение диссоциации угольной кислоты по первой стадии. При решении задачи диссоциацией по второй стадии можно пренебречь.
84. Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  и количество ионов, содержащихся в 1 мл 0.1 М раствора азотистой кислоты. Определите рН раствора.
85. Определите рН раствора, в 1 л которого содержится 0.1 г NaOH. Диссоциацию щелочи считать полной.
86. Определите рН, в 1 литре которого содержится 4.7 г азотистой кислоты  $HNO_2$ . Как изменится степень диссоциации, если концентрацию получившегося раствора уменьшить в 10 раз?
87. Определите концентрацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе азотистой кислоты  $HNO_2$ , рН которого равна 6. Определите молярную концентрацию раствора.
88. Определите рН и рОН раствора, в 1 литре которого содержится 4 г NaOH. Диссоциацию щелочи считать полной.
89. Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  в 0.01 М растворе соляной кислоты HCl ( $\alpha=1$ ). Определите рН и рОН раствора. Найдите количество ионов, содержащихся в 1 мл указанного раствора.
90. Определите концентрацию ионов  $H^+$ , рН и рОН раствора, в 1 л которого содержится 0.63 г азотной кислоты  $HNO_3$  ( $\alpha=1$ ).

### 7. Электродные потенциалы. Химические источники тока

При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды переходят в жидкость. В результате жидкость заряжается положительно, а металл - отрицательно. Предел протекания процесса определяется константой равновесия, равной концентрации ионов перешедших в раствор.

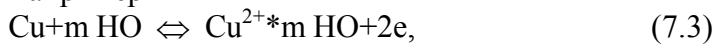
В случае активных металлов (Zn, Fe, Cd и др.) рассчитанные значения константы равновесия велики. Например:



$$K = C_{Zn^{2+}} = 10^{19}. \quad (7.2)$$

При погружении таких металлов в водные растворы их солей для достижения равновесной концентрации ионы металлов будут переходить в раствор и поверхность металла зарядится отрицательно, а раствор - положительно.

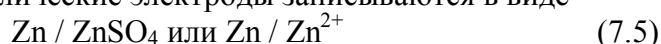
В случае малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) значения константы равновесия ничтожно малы. Например



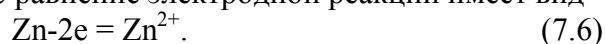
$$K = C_{Cu^{2+}} = 10^{-18} \quad (7.4)$$

При погружении таких металлов в водные растворы их солей для достижения равновесной концентрации ионы металла из раствора переходят на металл, в следствии чего его поверхность получит положительный заряд, а раствор - отрицательный.

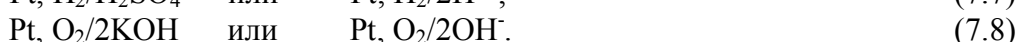
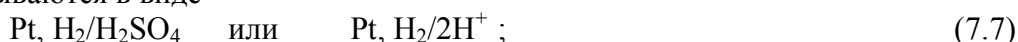
Потенциал, возникающий на границе электрод-раствор, называется *электродным потенциалом* ( $\phi$ ). Величина электродного потенциала в состоянии равновесия называется *равновесным электродным потенциалом* ( $\phi^P$ ). Чем активнее металл, тем меньше его потенциал. Схематически металлические электроды записываются в виде



где вертикальна черта показывает обратимость между восстановленной (Zn) и окисленной ( $Zn^{2+}$ ) формами данного электрода. Уравнение электродной реакции имеет вид



Электроды, обратимые относительно своих ионов в растворе электролита, называются *электродами первого рода*. К ним относятся, наряду с металлическими и газовые электроды, в частности, водородные и кислородные. Схематически они записываются в виде



Уравнения электродных реакций записываются соответственно в виде



Величины равновесных потенциалов рассчитываются по *уравнению Нернста*.

$$\varphi_{\text{ок}/\text{вос}}^P = \varphi_{\text{ок}/\text{вос}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}^P}{C_{\text{вос}}^q} \quad (7.11)$$

где  $\varphi_{\text{ок}/\text{вос}}^0$  - стандартный (нормальный) электродный потенциал, возникающий на границе электрод - раствор при единичных концентрациях (1 моль/л),  $T = 298\text{K}$   $P = 101$  кПа или 1 атм.

$p$  и  $q$  - коэффициенты, стоящие в уравнении электродной реакции перед окисленной ( $p$ ) и восстановленной ( $q$ ) формами электрода;  $n$  - число электронов участников в данной реакции, или степень окисления металлического электрода.

Для металлических электродов ( $C_{\text{вос}} = \text{Const} = 1$ ) уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^P = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \quad (7.12)$$

где  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  - стандартные потенциалы, определенные относительно стандартного водородного электрода ( $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ ) и представлены в справочных таблицах (табл. 5 и 6 приложения).

Для водородного электрода в соответствии с уравнением электродной реакции уравнение Нернста запишется в виде

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (7.13)$$

где  $P_{\text{H}_2}$  - парциальное давление водорода.

при  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм и учитывая, что  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ , а  $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$ ,

имеем

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0.059 \text{ pH}. \quad (7.14)$$

Для кислородного электрода в соответствии с уравнением электродной реакции (7.10) уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4} \quad (7.15)$$

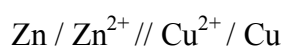
при  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм и значении  $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0.41$  В имеем

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 0.41 - 0.059 \lg C_{\text{OH}^-} = 0.41 + 0.059(14 - \text{pH}) = 0.41 + 0.82 - 0.059 \text{ pH},$$

т.е.

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (7.16)$$

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из 2-х различных по природе электродов, называется *химическим гальваническим элементом*, например



Уравнения электродных реакций, протекающих в данном элементе, имеют вид:



Электродвижущая сила элемента (E) равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} \quad (7.17)$$

При этом  $\varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{А}}$ . Она связана с изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и работой ( $A^{\text{м}}$ ) соотношением.

$$A^{\text{м}} = -\Delta G = nFE \quad (7.18)$$

Исходя из уравнения изотермы  $\Delta G^0 = -2.3RT \lg K$  (4.6) имеем

$$nFE^0 = 2.3 RT \lg K \quad (7.19)$$

или

$$\lg K = \frac{nFE}{2.3RT} = \frac{nE^0}{0.059} \quad (7.20)$$

где  $0.059 = 2.3RT/F = 2.3 \cdot 8.314 \cdot 298 / 96500$

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из электродов одинаковой природы, помещенных в растворы электролитов различных концентраций называется *концентрационным гальваническим элементом*, например



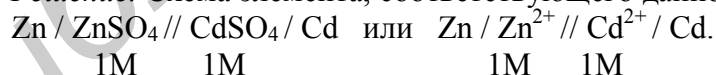
Серебряный электрод в более разбавленном растворе будет окисляться (анод). На электроде в более концентрированном растворе идут процессы восстановления (катод).

$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} = 0.059 \lg \frac{C_2}{C_1}, \text{ где } C_2 > C_1 \quad (7.22)$$

*Пример 1.* Составить схему гальванического элемента, в котором протекает реакция  $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$ .

Составить уравнения электродных процессов и рассчитать константу равновесия. Концентрации электролитов принять равными 1 моль/л.

*Решение.* Схема элемента, соответствующего данной реакции имеет вид



В таблице 4 приложения находим значения стандартных электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.402 \text{ В}.$$

Следовательно, электрод с меньшим потенциалом -анод, с большим - катод. Уравнения электродных процессов :



электродвижущая сила ( $E^0$ ) будет равна

$$E^0 = \varphi_{\text{К}}^0 - \varphi_{\text{А}}^0 = -0.402 - (-0.762) = 0.36 \text{ В}.$$

Исходя из уравнения (7.20)

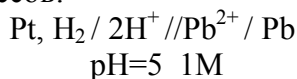
$$\lg K = \frac{nE^0}{0.059} = \frac{2 * 0.36}{0.059} \quad \text{и } K = 1.6 * 10^{12}$$

*Пример 2.* Составить схему гальванического элемента из водородного электрода опущенного в раствор с рН=5 и стандартного свинцового электрода. Написать уравнение электродных процессов, суммарное уравнение реакции и рассчитать максимально полезную работу (А`м).

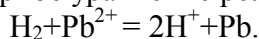
*Решение.* Из табл.4 приложения находим значение  $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0.126 \text{ В}$ . По уравнению 7.14 определим значение электродного потенциала водородного электрода

$$\varphi_{2H^+/H_2}^p = -0.059\text{pH} = -0.059 * 5 = -0.295 \text{ В}$$

Следовательно, водородный электрод с меньшим потенциалом - анод, свинцовый электрод - катод. Запишем схему гальванического элемента и уравнение электродных процессов:



суммарное уравнение реакции :



Рассчитаем электродвижущую силу элемента

$$E = \varphi_K - \varphi_a = -0.126 - (-0.295) = 0.169 \text{ В}$$

и максимально полезную работу  $\text{А м} = nFE = 2 * 96500 * 0.169 = 32.8 \text{ кДж}$

91. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция  $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$ . Запишите уравнения электродных процессов. Рассчитайте ЭДС элемента и  $\text{А м}$  если концентрация ионов цинка и свинца соответственно равны 0.1 и 0.01 м/л.
92. Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых медный электрод служил бы анодом, а в другом - катодом. Составьте уравнения анодно-катодных процессов. Рассчитайте значение ЭДС и изменение свободной энергии Гиббса (условия стандартные).
93. Первичные источники тока. Приведите схему сухого элемента Ле Кланше. Составьте анодно-катодные процессы и рассчитайте ЭДС. Объясните явления поляризации и деполяризации в гальванических элементах.
94. Составьте схему гальванического элемента из стандартного оловянного электрода и свинцового электрода, опущенного в раствор электролита с концентрацией ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , равной  $10^{-4}$  моль/л. Запишите анодно-катодные процессы, рассчитайте значение ЭДС и константу равновесия.
95. Химические источники тока обратимого действия. Свинцовые(кислотные) аккумуляторы: устройство, основные характеристики и уравнения процессов, протекающих при разрядке и зарядке. Недостатки свинцовых аккумуляторов.
96. Объясните устройство стандартного водородного электрода, запишите его схему и уравнение электродной реакции. Приведите схему электрохимической системы для определения величины стандартного потенциала медного электрода  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ . Рассчитайте потенциал водородного электрода при значениях рН: 7 и 14.

97. Электрохимические генераторы тока. Приведите схему водород-кислородного топливного элемента, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение реакции. Основные характеристики топливных элементов и способы повышения их коэффициента полезного действия.
98. Составьте схему концентрационного гальванического элемента из 2-х водородных электродов, опущенных в 0.1 М растворы HCl и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $K_D = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ). Рассчитайте величины электродных потенциалов и напишите анодно-катодные процессы. Определите значение ЭДС и константу равновесия.
99. Первичные гальванические элементы: окисно-ртутные и резервные элементы. Составьте их схемы, уравнения электродных процессов и суммарные уравнения электрохимических реакций. Преимущество и недостатки указанных элементов, области применения.
100. Щелочные аккумуляторы: железоникелевые и серебряные. Приведите их схемы, уравнения процессов зарядки и разрядки. Основные их характеристики. Преимущества перед кислотными и недостатки.
101. Приведите схему гальванического элемента, составленного из стандартного оловянного электрода и водородного, опущенного в электролит с pH=10. Запишите уравнения электродных процессов, рассчитайте ЭДС, A`м и константу равновесия.
102. Приведите схему гальванического элемента Вольта. Напишите уравнение электродных процессов, рассчитайте значение ЭДС. Объясните явление поляризации и деполяризации.
103. Приведите схему кислородного электрода и уравнение электродной реакции. Используя уравнение Нернста, рассчитайте потенциал кислородного электрода при P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1 атм и pH=12.
104. ЭДС концентрационного гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов равна 272 мВ. Чему равен pH раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с pH = 3? Напишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте A`м.
105. Гальванический элемент составлен из цинкового электрода, погруженного в 0.01 М раствор нитрата цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и никелевого электрода погруженного в 0.001 М раствор сульфата никеля. Приведите его схему, уравнения электродных процессов и рассчитайте значение ЭДС, A`м и константы равновесия.

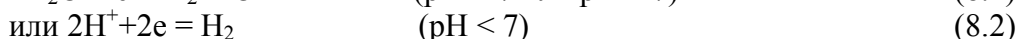
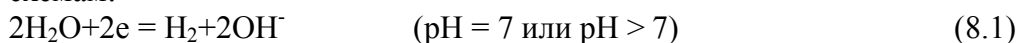
## 8. Процессы электролиза

Электролизом называется гетерогенный окислительно - восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролитов. Факторы, определяющие последовательность разряда катионов и анионов на инертных электродах при электролизе водных растворов электролитов :

- *активность ионов*, определяемая величиной стандартного электродного потенциала  $\varphi^0$  (табл.5, в приложении). Чем больше  $\varphi^0$ , тем ионы легче восстанавливаются на катоде; чем меньше  $\varphi^0$ , тем легче частицы окисляются на аноде;
- *величина перенапряжения ( $\eta$ )* – дополнительного напряжения, необходимого для процесса электролиза, при этом  $\eta_{H_2} \gg \eta_{Me}$ ;  $\eta_{O_2} \gg \eta_{Cl_2}$ ;
- *концентрация ионов.*

Исходя из вышесказанного, ряд напряжений металлов (табл. 5 приложения) по восстановительной способности разбивается на 3 группы:

1. ионы металлов, стоящих в ряду напряжений от Li до Al включительно, из водных растворов не восстанавливаются; на катоде восстанавливается H<sub>2</sub> по схемам:

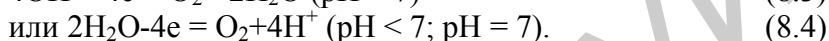
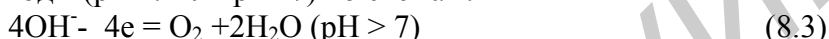


2. ионы металлов, стоящих в ряду напряжений между Al и H<sub>2</sub>, восстанавливаются на катоде из-за явления перенапряжения водорода.

3. ионы металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода, восстанавливаются без участия водорода, при этом тем легче, чем больше значение  $\varphi^0$ .

С учетом названных факторов анионы окисляются в следующей последовательности:

1. Сложные кислородсодержащие анионы (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и др.) и F<sup>-</sup> из водных растворов не окисляются; идет окисление кислорода из ионов OH<sup>-</sup> (pH > 7) или из молекул воды (pH < 7 или pH = 7) по схемам:



2. Элементарные анионы (S<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) окисляются без участия кислорода, при этом тем легче, чем меньше  $\varphi^0$  (табл.6 приложения).

В случае активного (растворимого) анода, выполненного из любого металла, кроме Pt, Au, при электролизе окисляется сам анод по схеме: Me - ne = Me<sup>n+</sup>

ЭДС разложения электролита вычисляется по формуле:

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{пол}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}, \quad (8.5)$$

где E<sub>пол</sub> – ЭДС поляризации, т.е. ЭДС гальванического элемента, образующегося в результате выделения продуктов электролиза на электродах.

Количества веществ выделяющихся на электродах или разложившихся в электролите, рассчитываются по законам Фарадея:

$$1\text{-ый закон Фарадея: } m = kQ = k \cdot I \cdot \tau, \quad (8.5)$$

где k – электрохимический эквивалент, равный химическому эквиваленту (Э), деленному на постоянную Фарадея F = 96500 Кл; τ - время прохождения тока, I - сила тока, А.

$$2\text{-ой закон Фарадея: } \frac{m_{\text{к}}}{m_{\text{а}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{к}}}{\mathcal{E}_{\text{а}}}. \quad (8.7)$$

Уравнение, объединяющее 1-ый и 2-ой законы Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \tau = \frac{M}{BF} I \tau \quad (8.8)$$

или

$$V_{(r)}^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I \tau, \quad (8.9)$$

где M - мольная масса вещества;

B -валентность элемента;

V<sub>(r)</sub><sup>0</sup> и V<sub>Э</sub><sup>0</sup> – объем газа и эквивалентный объем газа, рассчитанный при н.у.

Отклонения величин, рассчитанных по законам Фарадея, от практически полученных численно характеризуются величиной выхода по току (Вт).

$$\text{Вт} = \frac{m_{\text{np}}}{m_{\text{p}}} 100\% \quad (8.10)$$

или

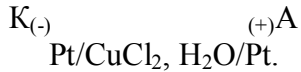


$$\eta_T = \frac{Q_p}{Q_{nn}} 100\% \quad (8.11)$$

При этом  $\eta_T < 100\%$ .

*Пример 1.* Ток силой 0.1 А в течение 30 мин пропускали через раствор  $\text{CuCl}_2$ . Какие вещества и в каком количестве выделятся на электродах из платины, если выход по току ( $\eta_T$ ) составляет 0.9?

*Решение:* составим электрохимическую схему электролиза



Учитывая факторы, определяющие последовательность разряда частиц на электродах, запишем электродные процессы



Количества выделившихся веществ с учетом выхода по току определяем согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{Cu}} = 0.9 \cdot I \cdot t \cdot \frac{M}{z \cdot F} = 0.9 \cdot 31.77 \cdot 0.1 \cdot 1800 / 96500 = 5.33 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Объем выделившегося хлора с учетом выхода по току определим исходя из 2-го закона Фарадея:

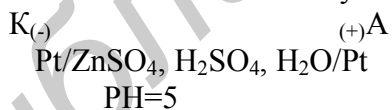
$$\frac{m_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cl}_2}^0} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}{V_{\mathcal{E}(\text{Cl}_2)}^0},$$

где  $V_{\mathcal{E}(\text{Cl}_2)}^0$  - эквивалентный объем хлора, равный при н.у. 11.2 л. Отсюда

$$V_{\text{Cl}_2}^0 = \frac{m_{\text{Cu}} V_{\mathcal{E}(\text{Cl}_2)}^0}{\mathcal{E}_{\text{Cu}}} = \frac{5.33 \cdot 10^{-2} \cdot 11.2}{31.77} = 1.87 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

*Пример 2.* Рассчитать потенциал разложения подкисленного ( $\text{pH} = 5$ ) 1 М раствора соли  $\text{ZnSO}_4$ , на электродах из Pt. Перенапряжение  $\text{O}_2$  на Pt равно 0.45 В, перенапряжением Zn можно пренебречь.

*Решение.* Запишем схему электролизной системы.



Потенциал цинкового электрода в одномолярном растворе равен его стандартному значению (-0.76 В). потенциал водородного электрода при  $\text{pH} = 5$  рассчитаем по уравнению (7.14):

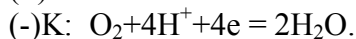
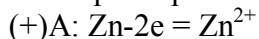
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0.059 \cdot 5 = -0.3 \text{ В.}$$

Учитывая факторы, определяющие последовательность разряда частиц (активность и перенапряжение), запишем уравнения электродных процессов



В результате электролиза возникает внутренний гальванический элемент по схеме (Pt)  $\text{Zn/ZnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O/O}_2(\text{Pt})$ ,

в котором протекают процессы с возникновением вторичной ЭДС (Епол):



Для определения ЭДС поляризации рассчитаем потенциал кислородного электрода при  $pH=5$ , используя уравнение (7.16):

$$\varphi_{O_2+4H^+/2H_2O}^p = 1.23-0.059 pH = 0.93 \text{ В.}$$

$$\text{отсюда } E_{\text{пол}} = \varphi_k - \varphi_a = 0.93-(-0.76) = +1.69 \text{ В.}$$

Тогда ЭДС разложения будет равна

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{пол}} + \eta_k + \eta_a = 1.69 + 0.45 = 2.14 \text{ В.}$$

106. Сколько времени следует пропускать ток силой 2.5 А через раствор NaCl, что бы получить по одному молю каждого из газообразных веществ? Электроды платиновые, условия нормальные. Составьте схему электролиза.
107. Через раствор  $AgNO_3$  и раствор соли, содержащей катионы золота неизвестного заряда пропущено одно и тоже количество электричества. В результате выделено 1.643 г серебра и 1 г золота. Определите заряд катиона золота, составьте схемы электролиза на электродах из Pt.
108. Ток силой 1.5 А проходил в течение 1 ч. через раствор  $Na_2SO_4$ . Вычислить массу разложившейся воды и объемы выделившихся газообразных веществ (н.у.). Составить схему электролиза на электродах из платины.
109. Определите выход по току (Вт), если при прохождении через раствор  $CuSO_4$  96500 Кл электричества на катоде выделилось 30 г меди. Составьте схему электролиза на электродах: а)Pt; б)Cu.
110. Вычислите потенциал разложения раствора  $CdSO_4$  ( $pH=6$ ) на электродах из платины если перенапряжение  $O_2$  на аноде равно 0.45 В (перенапряжением кадмия можно пренебречь). Приведите схемы электролиза, а также схему внутреннего гальванического элемента и уравнения электродных процессов, определяющих возникновение  $E_{\text{поляр}}$ .
111. Через раствор  $NiSO_4$  пропускали ток в течении 4 мин. Амперметр, включенный в цепь, показывал 0.5 А. По окончании эксперимента масса катода увеличилась на 0.4 г . Определите ошибку в показании амперметра. Составьте схему электролиза на электродах : а)Pt и б)Ni.
112. Составьте уравнения процессов, происходящих при электролизе  $AgNO_3$  на электродах из серебра. Как изменится масса анода в результате пропускания тока силой 2.5 А в течение 6 мин 26 сек?
113. Как электролитически получить LiOH из соли лития. Какое количество электричества необходимо для получения 1 т LiOH. Составьте схему электролиза на графитовых электродах.
114. При прохождении через раствор соли 3-х валентного металла тока силой 1.5 А в течении 30 мин на катоде выделилось 1.071 г металла. Вычислить атомную массу металла. Написать схему электролиза на электродах из платины.
115. При электролизе раствора  $CuCl_2$  на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные). Найти массу меди, выделившейся на катоде. Составьте схему электролиза на электродах : а)Pt; б)Cu.
116. Рассчитайте потенциал разложения соли NaCl ( $pH=7$ ) на электродах из платины, если перенапряжения хлора и водорода равны соответственно 0.5 и 0.3 В. Составьте схему электролиза.
117. При электролизе раствора сульфата никеля током 10 А в течении 5 ч на катоде выделилось 53.21 г никеля. Вычислите выход по току, напишите схему электролиза: 1) электроды из Pt; 2) электроды из Ni.

118. Какие вещества и в каком количестве выделяются на графитовых электродах при электролизе расплава гидроксида кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  если пропустить количество электричества равное 26.8 А.ч.? Составьте схему электролиза на графитовых электродах.
119. Вычислите эквивалент железа, если для выделения из раствора его соли 1.117 г железа требуется пропустить ток силой 4 А в течение 16 мин 5 сек. Напишите уравнения электродных процессов на электродах из платины.
120. Определите время необходимое для получения 1 кг металлического натрия при электролизе расплава  $\text{NaOH}$  при силе тока 2500 А. Выход по току равен 35%. Какой объем кислорода выделится при этом (условия нормальные)? Приведите схему электролиза на электродах из Pt.

## 9. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии

*Пример 1.* Определите термодинамическую возможность коррозии меди с кислородной деполяризацией в нейтральной среде  $\text{pH}=7$ , если давление кислорода равно 101325 Па, а  $C_{\text{Cu}^{2+}}=10$  моль/л.

*Решение.* Термодинамическая возможность коррозии определяется убылью изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ), который связан с ЭДС соотношением  $\Delta G = -nFE$ .

Электрохимическая коррозия – это сопряженный анодно-катодный процесс: анодный – окисление металла; катодный – восстановление окислителя среды за счет электронов, поступающих с анода. Если окислители ионы водорода – водородная деполяризация, если кислород – кислородная деполяризация.

Запишем возможные анодно-катодные процессы, происходящие при электрохимической коррозии меди в нейтральной среде при свободном доступе кислорода (кислородная деполяризация).

$$\text{А: } \text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 10 = 0.22 \text{ В};$$

$$\text{К: } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^- \quad \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1.23 - 0.059 * 7 = 0.82 \text{ В}.$$

ЭДС процесса равна  $E = \varphi_k - \varphi_a = 0.82 - 0.22 = 0.60 \text{ В}$ ,  
а изменение энергии Гиббса  $\Delta G = -2 * 96500 * 0.6 = -115.9 \text{ кДж}$ .

Так как  $\Delta G < 0$ , коррозия меди в нейтральной среде с доступом кислорода возможна.

*Пример 2.* Составить электронно-ионные уравнения процессов коррозии хромированного и никелированного железа в щелочной среде ( $\text{pH}=10$ ) при нарушении целостности покрытий. Какое из этих защитных покрытий наиболее надежно?

*Решение.* Нарушение хромового покрытия приводит к коррозии за счет образования гальванического элемента по схеме



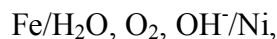
в котором будут протекать процессы

$$\text{А: } \text{Cr} - 3e = \text{Cr}^{3+} \quad \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^P = -0.744 \text{ В};$$

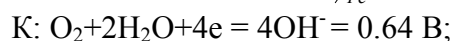
$$\text{К: } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^- \quad \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1.23 - 0.059 * 10 = 0.64 \text{ В};$$

$$E = \varphi_k - \varphi_a = 0.64 - (-0.744) = 1.384 \text{ В}.$$

В случае нарушения никелевого покрытия образуется гальванический элемент по схеме



в котором будут протекать процессы



$$E = 0.64 - (-0.44) = 1.08 \text{ В}.$$

Следовательно, хромовое покрытие является анодным и более надежным, чем катодное, никелевое покрытие.

121. Определите термодинамическую возможность коррозии металла в нейтральной среде при доступе кислорода, если активная концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  равна 0.01 моль/л.
122. Составьте электронно-ионное уравнение процессов, происходящих при коррозии луженого и оцинкованного железа в случае повреждения покрытий, если среда: а) кислая (pH=3); б) нейтральная .
123. Определите термодинамическую возможность коррозии меди с водородной деполяризацией, если pH=8  $C_{\text{Cu}^{2+}}=10^{-4}$  м/л и  $P_{\text{H}_2}=101325$  Па.
124. Возможна ли коррозия железа за счет водородной деполяризации при концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+} 10^{-3}$  моль/л, pH=0 и давлении водорода 101325 Па.
125. С какой деполяризацией водородной или кислородной протекает коррозия меди и цинка в кислых средах (pH=0)? Составьте электронно-ионное уравнение процессов.
126. На медные изделия часто наносят покрытия из олова или серебра. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии таких изделий в кислой среде. Какое покрытие является более надежным в случае его повреждения.
127. Приведите пример протекторной защиты железа в щелочном (pH=12) электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнение электрохимических процессов.
128. Что называется электрозащитой (катодной)? Приведите примеры такой защиты свинцового кабеля и рассмотрите процессы, протекающие в кислой среде (pH=3) при свободном доступе кислорода.
129. В раствор HCl поместили цинковую пластину и пластину из цинка частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии будет интенсивнее? Ответ мотивируйте соответствующими уравнениями протекающих процессов.
130. Определите термодинамическую возможность коррозии свинца в среде электролита (pH=12). С какой деполяризацией водородной или кислородной будет происходить коррозия свинца. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями и расчетами.
131. Объясните термодинамическую устойчивость серебра и неустойчивость меди в нейтральной среде с доступом кислорода. Ответ мотивируйте соответствующими расчетами.
132. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронно-ионные уравнения происходящих процессов.
133. Железное изделие покрыто кадмием. Какое это покрытие анодное или катодное? Составьте электронно-ионное уравнение происходящих процессов при нарушении этого покрытия в условиях влажной атмосферы и в кислой среде.

134. Определите термодинамическую возможность коррозии олова с водородной деполяризацией в кислой ( $\text{pH}=2$ ) и щелочной средах ( $\text{pH}=12$ ). Ответ мотивируйте приведением электронно-ионных уравнений и соответствующих расчетов.
135. Объясните сущность электрохимической защиты металлов от коррозии. Приведите примеры катодной и анодной защиты в условиях нейтральной среды с доступом кислорода. Составьте уравнения анодно-катодных процессов.

Библиотека БГУИР

## Приложение

### Таблица 1

Относительные электроотрицательности некоторых элементов (ОЭО).

Эл-т	ОЭО	Эл-т	ОЭО	Эл-т	ОЭО	Эл-т	ОЭО	Эл-т	ОЭО	Эл-т	ОЭО
H	2.1										
Li	0.97	Be	1.47	C	2.5	N	3.07	O	3.5	F	4.1
Na	1.01	Mg	1.23	Si	1.74	P	2.1	S	2.6	Cl	2.83
K	0.91	Ca	1.04	Ge	2.02	As	2.2	Se	2.48	Br	2.74

### Таблица 2

Зависимость степени ионности связи от разности относительной электроотрицательности (ОЭО)

ОЭО	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3	3.5
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

### Таблица 3

Термодинамические свойства простых и сложных веществ.

Вещество (состояние)	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль*К	$C_{P298}^0$ Дж/моль*К
Ag (к)	0	42.44	25.44
Al (к)	0	28.33	24.35
Ag <sub>2</sub> O (к)	-30.54	121.75	65.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675.69	50.92	79.04
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3441.80	239.20	259.41
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-656.89	108.32	95.65
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-921.32	105.44	116.52
Br <sub>2</sub> (к)	30.91	245.37	36.07
BaO (к)	-553.54	70.29	46.99
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1210.85	112.13	85.35
C (алмаз)	1.83	2.37	6.11
C (графит)	0	5.74	8.54
CO (г)	-110.53	197.55	29.14
CO <sub>2</sub> (г)	-393.51	213.66	37.11
Ca (к)	0	41.63	26.36
CaO (к)	-635.09	38.07	42.05
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-985.12	83.39	87.49
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222.98	33.93
Cl <sub>2</sub> O (г)	75.73	266.23	45.44
Cu (к)	0	33.14	24.43
CuO (к)	-162.00	42.63	42.30
Cu <sub>2</sub> O (к)	-173.18	92.93	63.64
Cr (к)	0	23.64	23.35

Вещество (состояние)	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль*К	$C_{P298}^0$ Дж/моль*К
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1140.56	81.17	104.52
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-239.61	126.69	81.60
CH <sub>4</sub> (г)	-74.85	186.27	35.71
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226.17	200.97	43.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52.30	219.45	43.56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84.78	229.65	52.64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-227.12	161.11	111.96
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49.07	173.38	135.14
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	82.98	269.38	81.67
Fe (к)	0	27.15	24.98
FeO (к)	-264.85	60.75	49.92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822.16	87.45	103.75
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117.13	146.19	150.79
H <sub>2</sub> (г)	0	130.52	28.83
HBr (г)	-36.38	198.58	29.14
HCl (г)	-92.31	186.79	29.14
HI (г)	26.36	206.48	29.16
H <sub>2</sub> O (к)	-291.85	39.33	-----
H <sub>2</sub> O (ж)	-285.83	69.95	75.30
H <sub>2</sub> O (г)	-241.81	188.72	33.61
H <sub>2</sub> S (г)	-20.60	205.70	33.44
I <sub>2</sub> (т)	0	116.14	54.44
I <sub>2</sub> (г)	62.43	206.60	36.90
Mg (к)	0	32.68	24.89
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1095.85	65.10	76.11
MgO (к)	-601.49	27.07	37.20
N <sub>2</sub> (г)	0	191.50	29.12
NH <sub>3</sub> (г)	-45.94	192.66	35.10
NO (г)	91.26	210.64	29.85
NO <sub>2</sub> (г)	34.19	240.06	36.66
N <sub>2</sub> O (г)	82.01	219.33	68.62
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	11.11	304.35	79.16
O <sub>2</sub> (г)	0	205.04	29.37
O <sub>3</sub> (г)	142.26	238.82	39.25
P (белый)	0	41.09	23.82
PCl <sub>3</sub> (г)	-287.02	311.71	71.84
PCl <sub>5</sub> (г)	-374.89	364.47	112.97
S (ромб.)	0.38	32.55	23.64
S (монокл.)	0	31.92	22.68
SO <sub>2</sub> (г)	-296.90	248.07	39.87
SO <sub>3</sub> (г)	-395.85	256.69	50.09
Si (к)	0	18.83	19.99
SiO <sub>2</sub> (к)	-910.94	41.84	44.43
Sn (к)	0	51.55	26.99
SnO (к)	-285.98	56.48	44.35
SnO <sub>2</sub> (к)	-580.74	52.30	52.59
TiO <sub>2</sub> (к)	-944.75	50.33	55.04
TiCl <sub>4</sub> (ж)	-804.16	252.40	145.20

Вещество (состояние)	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль * К	$C_{P298}^0$ Дж/моль * К
ZnO (k)	-348.11	43.50	40.25
ZnS (k)	-205.18	57.66	45.36

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 298<sup>0</sup>К

Электролит	$K_d$	$PK_d = -\lg K$
Азотистая кислота HNO <sub>2</sub>	$4.0 \cdot 10^{-4}$	3.40
Аммония гидроксид NH <sub>4</sub> OH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Муравьиная кислота НСООН	$1.8 \cdot 10^{-4}$	3.74
Сернистая кислота H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_1 1.6 \cdot 10^{-2}$	1.80
	$K_2 6.3 \cdot 10^{-8}$	7.21
Сероводород H <sub>2</sub> S	$K_1 6.0 \cdot 10^{-3}$	7.22
	$K_2 1.0 \cdot 10^{-14}$	14.00
Угольная кислота H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_1 4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
	$K_2 4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
Уксусная кислота CH <sub>3</sub> COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Хлорноватистая кислота НОСl	$5.0 \cdot 10^{-6}$	7.30
Фосфорная кислота H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K_1 7.6 \cdot 10^{-8}$	2.12
	$K_2 6.3 \cdot 10^{-8}$	7.20
	$K_3 1.3 \cdot 10^{-12}$	11.89
Фтороводород HF	$6.6 \cdot 10^{-4}$	3.18
Циановодород HCN	$7.9 \cdot 10^{-10}$	9.10
Щавелевая кислота H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$K_1 5.4 \cdot 10^{-2}$	1.27
	$K_2 5.4 \cdot 10^{-2}$	4.27

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при 298<sup>0</sup>К

Электрод	Электродные реакции	$\varphi_{298}^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> +e ⇌ Li	-3.045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> +e ⇌ K	-2.925
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> +e ⇌ Rb	-2.925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> +e ⇌ Cs	-2.923
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> +2e ⇌ Ca	-2.866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> +e ⇌ Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> +2e ⇌ Mg	-2.363
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> +3e ⇌ Al	-1.662
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> +2e ⇌ Mn	-1.179
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> +2e ⇌ Zn	-0.763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> +3e ⇌ Cr	-0.744



Электрод	Электродные реакции	$\varphi_{298}^0$ , В
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> +2e ⇌ Fe	-0.440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> +2e ⇌ Cd	-0.403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> +2e ⇌ Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> +2e ⇌ Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> +2e ⇌ Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> +2e ⇌ Pb	-0.126
H <sup>+</sup> / 1/2H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> +e ⇌ H	0.000
Bi <sup>3+</sup> /Bi	Bi <sup>3+</sup> +3e ⇌ Bi	+0.21
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> +2e ⇌ Cu	+0.337
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> +2e ⇌ Hg	+0.788
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> +e ⇌ Ag	+0.799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> +2e ⇌ Hg	+0.85
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> +3e ⇌ Au	+1.498
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> +e ⇌ Au	+1.69

Таблица 6

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах при 298<sup>0</sup>К

Электродный процесс	$\varphi^0$ , В
<b>Азот</b>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup> +e ⇌ NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	+0.78
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +10H <sup>+</sup> +8e ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +3H <sub>2</sub> O	+0.87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +4H <sup>+</sup> +3e ⇌ NO+H <sub>2</sub> O	+0.957
2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +10H <sup>+</sup> +8e ⇌ N <sub>2</sub> O+5H <sub>2</sub> O	+1.116
2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +12H <sup>+</sup> +10e ⇌ N <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	+1.246
<b>Водород</b>	
H <sub>2</sub> +2e ⇌ 2H <sup>-</sup>	-2.251
2H <sub>2</sub> O+2e ⇌ H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>	-0.41
2H <sup>+</sup> +2e ⇌ H <sub>2</sub>	0.000
<b>Железо</b>	
Fe <sup>3+</sup> +e ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Fe <sup>2+</sup> +2e ⇌ Fe	-0.44
Fe <sup>3+</sup> +3e ⇌ Fe	-0.04
<b>Иод</b>	
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2H <sub>2</sub> O+4e ⇌ IO <sup>-</sup> +4OH <sup>-</sup>	+0.14
2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +6H <sub>2</sub> O+10e ⇌ I <sub>2</sub> +12OH <sup>-</sup>	+0.21
I <sub>2</sub> +2e ⇌ 2I <sup>-</sup>	+0.536
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +12H <sup>+</sup> +10e ⇌ I <sub>2(k)</sub> +6H <sub>2</sub> O	+1.19
2HIO <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup> +2e ⇌ I <sub>2(k)</sub> +2H <sub>2</sub> O	+1.45
<b>Кислород</b>	
O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e ⇌ 4OH <sup>-</sup>	+0.401
O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0.68
O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+1.123
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+1.78
<b>Марганец</b>	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +e ⇌ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.564

Электродный процесс	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.692
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.257
<b>Медь</b>	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \Leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{Cu}^+ + \text{e} \Leftrightarrow \text{Cu}$	+0.52
<b>Олово</b>	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.151
<b>Свинец</b>	
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.149
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.685
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.694
<b>Сера</b>	
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0.14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.311
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \Leftrightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.357
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \Leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.010
<b>Фтор</b>	
$\text{F}_2 + 2\text{e} \Leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2.87
<b>Хлор</b>	
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \Leftrightarrow \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0.56
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \Leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.4
<b>Хром</b>	
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Cr}$	-0.913
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \Leftrightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \Leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \Leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \Leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \Leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.477
<b>Цинк</b>	
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.22

## Литература

1. Н.В. Коровин. Общая химия.-М.:В.Ш. 2000
2. Курс общей химии /Под ред. Н.В. Коровина.-М.:В.Ш., 1998, 1999
3. В.В. Фролов. Химия.-М.:В.Ш., 1975, 1979, 1986
4. Н.Л. Глинка. Общая химия /Под ред. Рабиновича В.А..-Л., Химия, 1983-1988 г.г.
5. Н.Л. Глинка. Задачи и упражнения по общей химии.-М.:В.Ш., 1983-1988
6. Я.А. Угай. Неорганическая химия.-М.:В.Ш., 1989
7. Я.А. Угай. Введение в химию полупроводников.-М.:В.Ш., 1989
8. А.Н. Харин, Н.А. Катаева, Л.Т. Харина. Курс химии. М.:В.Ш., 1983

## Учебно-методические пособия

1. Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Лабораторный практикум по курсу «Химия» Для студентов первого курса дневной, вечерней и заочной форм обучения.-Мн. БГУИР, 2002
2. Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия». Раздел «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления». Для студентов заочного обучения.-Мн.:БГУИР, 2001
3. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия». Разделы «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления».-БГУИР, 1995
4. Методическое пособие по курсу «Общая и физическая химия». Раздел «Физико-химический анализ. Диаграммы состояния бинарных систем».-Мн.: МРТИ, 1992