

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО «ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С.А. Куценко, Д.В. Цымай, К.Ю. Фроленков

**МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ
И СБОРНИК КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАЧ
ПО ХИМИИ**

**Рекомендовано редакционно-издательским советом ОрелГТУ
в качестве учебного пособия**

Орел 2009

УДК 54(076)

ББК 24я7

К 96

Рецензенты:

Заведующий кафедрой «Химия»
Орловского государственного института экономики и торговли,
кандидат технических наук, доцент,
В.А. Гаврилина

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия»
Орловского государственного технического университета
Н.В. Климова

К 96 Куценко, С.А. **Методы решения и сборник контрольных задач по химии:** Учебное пособие / С.А. Куценко, Д.В. Цымай, К.Ю. Фроленков. – Орел: ОрелГТУ, 2009. – 189 с.

Учебное пособие, составленное в соответствии с программой курса «Химия», содержит задания для выполнения контрольной работы, примеры и методику решения типовых задач, а также теоретический материал в объеме, необходимом для выполнения контрольных заданий. Пособие состоит из 14 разделов, в каждом из которых собраны задачи одной темы.

Предназначается студентам учебных заведений высшего профессионального образования, обучающихся по инженерно-техническим специальностям.

УДК 54(076)

ББК 24я7

©ОрелГТУ, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение	7
Оформление контрольной работы.....	8
Раздел 1. Строение атома и периодическая система элементов Менделеева ...	9
1.1. Теоретическая часть	9
1.2. Примеры решения задач.	16
1.3. Задачи для самостоятельного решения	18
Раздел 2. Химическая связь и строение молекул	21
2.1. Теоретическая часть	21
2.2. Примеры решения задач	29
2.3. Задачи для самостоятельного решения.	32
Раздел 3. Тепловые эффекты химических реакций.....	34
3.1. Теоретическая часть	34
3.1.1. Первый закон термодинамики	34
3.1.2. Термохимические расчеты	38
3.1.3. Закон Гесса.....	39
3.2. Примеры решения задач	40
3.3. Задачи для самостоятельного решения	44
Раздел 4. Свободная энергия Гиббса и направление химических реакций ...	48
4.1. Теоретическая часть	48
4.1.1. Энтропия	48
4.1.2. Критерии направления процессов в закрытых системах.....	50
4.2. Примеры решения задач	52
4.3. Задачи для самостоятельного решения	55
Раздел 5. Равновесие в химических системах	59
5.1. Теоретическая часть	59
5.1.1. Степень полноты химической реакции	59
5.1.2. Признаки равновесия.....	60
5.1.3. Принцип Ле Шателье - Брауна.....	64

5.2. Примеры решения задач	65
5.3. Задачи для самостоятельного решения	68
Раздел 6. Химическая кинетика.....	72
6.1. Теоретическая часть	72
6.1.1. Скорость химической реакции.....	72
6.1.2. Закон действующих масс	74
6.1.3. Зависимость скорости реакции от температуры	76
6.1.4. Влияние катализатора на скорость реакции.....	77
6.1.5. Реакции 1-го, 2-го, 3-го порядков.	78
6.2. Примеры решения задач	80
6.3. Задачи для самостоятельного решения	86
Раздел 7. растворы. Концентрация растворов	90
7.1. Теоретическая часть	90
7.2. Примеры решения задач	93
7.3. Задачи для самостоятельного решения	96
Раздел 8. Коллигативные свойства растворов	99
8.1. Теоретическая часть	99
8.2. Примеры решения задач	102
8.3. Задачи для самостоятельного решения	108
Раздел 9. Водородный показатель растворов и гидролиз солей.....	111
9.1. Теоретическая часть	111
9.1.1. Электролитическая диссоциация и водородный показатель растворов.....	111
9.1.2. Гидролиз.....	114
9.2. Примеры решения задач	116
9.3. Задачи для самостоятельного решения	119
Раздел 10. Жесткость воды и методы ее устранения	121
10.1. Теоретическая часть	121
10.2. Примеры решения задач	125
10.3. Задачи для самостоятельного решения	127

Раздел 11. Окислительно-восстановительные реакции	129
11.1. Теоретическая часть	129
11.1.1. Определения.....	129
11.1.2. Правила расчета степени окисления (СО).....	130
11.1.3. Классификация ОВР	131
11.1.4. Методы составления уравнений ОВР	132
11.1.5. Действие кислот на металлы.....	136
11.2. Примеры решения задач	137
11.3. Задачи для самостоятельного решения	138
Раздел 12. Электрохимические процессы	140
12.1. Теоретическая часть	140
12.1.1. Электрохимическая цепь.....	140
12.1.2. Уравнение Нернста	145
12.1.3. Электролиз	145
12.1.4. Законы Фарадея	147
12.2. Примеры решения задач	148
12.3. Задачи для самостоятельного решения	154
Раздел 13. Коррозия	157
13.1. Теоретическая часть	157
13.1.1. Классификация коррозионных процессов.....	157
13.1.2. Скорость коррозии.....	161
13.1.3. Защита от коррозии	161
13.2. Примеры решения задач	164
13.3. Задачи для самостоятельного решения	165
Раздел 14. Полимерные материалы в технике	169
14.1. Теоретическая часть	169
14.1.1. Классификация полимеров.....	169
14.1.2. Основные характеристики макромолекул.....	172
14.1.3. Полимеризация и поликонденсация	173
14.1.4. Пластмассы	176

14.2. Задачи для самостоятельного решения	177
Литература.....	179
Приложение А Оформление титульного листа	180
Приложение Б Электроотрицательности элементов.....	181
Приложение В Стандартные энталпии, энтропии и энергии Гиббса для некоторых веществ.....	182
Приложение Г Плотность растворов.....	186
Приложение Д Стандартные электродные потенциалы	188

ВВЕДЕНИЕ

Одной из форм проверки усвоения материала курса «Химия» является выполнение домашней контрольной работы. Умение самостоятельно решать практические задачи – это одна из главных целей курса "Химия". Оно является основным критерием, который позволяет судить о том, насколько студент владеет материалом курса и как он его понимает.

В учебное пособие, составленное в соответствии с программой курса «Химия», входят задания для выполнения контрольной работы, примеры и методика решения типовых задач, а также теоретический материал в объеме, необходимом для выполнения контрольных заданий. Задачи, номера которых обозначены звездочкой (*) имеют более высокий уровень сложности по сравнению с остальными задачами раздела.

Пособие состоит из 14 разделов, в каждом из которых собраны задачи одной темы, а также приложений.

Предназначено студентам всех инженерно-технических специальностей как очного, так и очно-заочного обучения.

ОФОРМЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Студент, получающий высшее образование, должен не только уметь пользоваться материалом курса, но и правильно оформлять письменную работу.

Контрольная работа пишется в обычной школьной тетради. Первая страница тетради является заглавной (титульной). На ней указывается название головной организации, вуза, факультета, кафедры, дисциплины, номер варианта, инициалы и фамилия студента, курс, группа, дата выполнения контрольной работы инициалы и фамилия преподавателя (см. Приложение А).

Основные правила оформления контрольных работ по курсу "Химия".

1. Текст контрольной работы пишется с одной стороны тетрадного листа на развороте с левой стороны (обратная сторона этого листа может служить титулом).
2. Вторая страница разворота является рабочей (на ней осуществляется работа над ошибками).
3. Записывается номер задачи в соответствии с вариантом. Переписывается условие задачи полностью. Затем с красной строки приводится решение.
4. Решение каждой задачи начинается на новой странице.
5. При написании решения следует выполнять следующие требования:
 - 1) В случае теоретической задачи необходимо дать краткий исчерпывающий ответ, обоснованный соответствующими рисунками, формулами.
 - 2) При оформлении количественной задачи необходимо указать: что дано и что надо определить; ход решения с применением законов, правил, формул и объяснением их; ответ задачи. Необходимо дать краткие пояснения решения задачи.

Контрольная работа должна быть оформлена аккуратно, без исправлений. Работа, оформленная не в соответствии с указанными требованиями, к проверке не принимается.

РАЗДЕЛ 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

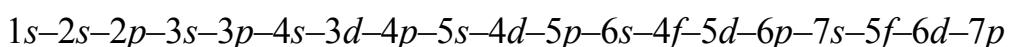
1.1. Теоретическая часть

Строение электронной оболочки атомов определяет химические свойства элемента. Общее количество электронов, которые составляют его электронную оболочку равно порядковому номеру элемента в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Строение электронной оболочки атома изображается электронной формулой, которая показывает распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням. Уровни обозначаются цифрами 1, 2, 3, ..., или буквами K, L, M, N, O, P, Q ; подуровни буквами s, p, d, f . Число электронов на подуровне изображается цифрой, которая записывается вверху справа от буквы, показывающей подуровень, например d^6 . На одной орбитали может находиться в соответствии с принципом Паули не более 2-х электронов с противоположными спинами. В пределах подуровня электроны в соответствии с правилом Хунда заполняют орбитали таким образом, чтобы суммарный спин был максимальен.

Соответственно, s -подуровень содержит одну атомную орбиталь и не более 2-х электронов, p -подуровень содержит три орбитали и соответственно не более 6-ти электронов. d -подуровень – пять орбиталей и не более 10-ти электронов.

Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атомов определяется правилом Клечковского В.М. и имеет следующий вид:



Периодический закон Д.И. Менделеева в современном виде имеет следующую формулировку:

свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Свойства химических элементов изменяются с возрастанием порядкового номера (заряда ядер) периодически потому, что периодически изменяется число электронов в наружном слое атома. Повторяемость сходных электронных структур приводит к повторяемости свойств элементов.

Периодическая система элементов – графическое (табличное) выражение периодического закона.

Предложено более 500 вариантов периодических систем. Наибольшее распространение получили короткая, длинная и лестничная формы таблиц. В настоящее время предпочтение отдаётся короткой таблице. В периодической системе любой формы для каждого элемента указывается его символ, порядковый номер (заряд ядра), название элемента, относительная атомная масса.

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены правильным повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (валентных электронов) их атомов с увеличением заряда ядра. Периодическая таблица Менделеева содержит 7 периодов и 8 групп.

Ряды элементов, расположенные в порядке возрастания их порядковых номеров, начинающиеся щелочными металлами и заканчивающиеся инертными газами, называются ***периодами***. Периоды слева пронумерованы арабскими цифрами. Всего 7 периодов (1, 2, 3 – малые, 4, 5, 6 – большие, 7 – незаконченный). Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Каждый период содержит определённое число элементов. Периоды могут состоять из 2 (первый), 8 (второй и третий), 18 (четвертый и пятый) или 32 (шестой) элементов, в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Последний, седьмой, период незавершен. В периоде возрастает высшая валентность элементов в оксидах и убывает валентность элементов в водородных соединениях (у неметаллов). Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом, а заканчиваются благородным газом. Свойства элементов в периоде изменяются от основных через амфотерные к кислотным,

Все элементы периодической системы делятся на две большие группы: металлы и неметаллы. Атомы металлов отличаются от атомов неметаллов малым числом электронов в наружном слое (он далёк от завершения) или слабой связанностью этих электронов. Электроны удерживаются в атоме притяжением атомного ядра, окружённого внутренними слоями электронов. Заряд атомного ядра положителен и численно равен числу наружных электронов. При переходе от Na к Ar сила кулоновского взаимодействия атомного ядра с наружными электронами возрастает. В каждом периоде с приближением наружного слоя атома к завершению заряд атомного ядра всё более возрастает, а потому связь наружных электронов с ядром всё более упрочняется, что приводит к ослаблению металлических и появлению неметаллических свойств. Это явление приводит к сжатию атомов при переходе от начала к концу периода.

Металлические свойства рассматриваются, как способность атомов элементов легко отдавать электроны, а неметаллические – присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую конфигурацию с заполненными подуровнями. Заполнение внешнего s -подуровня указывает на металлические свойства атома, а формирование внешнего p -подуровня – на неметаллические свойства. Увеличение числа электронов на p -подуровне (от 1 до 5) усиливает неметаллические свойства атома. Атомы с полностью сформированной, энергетически устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя ($ns^2 np^6$) химически инертны. В больших периодах переход свойств от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах, т.к. происходит формирование внутреннего $(n - 1)d$ -подуровня при сохранении внешнего ns^2 -слоя. Большие периоды состоят из четных и нечетных рядов. У элементов четных рядов на внешнем слое ns^2 -электроны, поэтому преобладают металлические свойства и их ослабление с ростом заряда ядра невелико; в нечетных рядах формируется np -подуровень, что объясняет значительное ослабление металлических свойств.

Группы – вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы.

Номер группы равен максимальному числу электронов на внешнем слое. Номер группы элементов обозначается римскими цифрами и показывает высшую валентность элементов этой группы в соединениях с кислородом. Всего 8 групп. Различают главные и побочные подгруппы. Внизу под каждой группой подписаны общая формула высших оксидов элементов (относится ко всем элементам данной группы) и общая формула летучих водородных соединений (сдвинута влево, так как водородные соединения образуют только неметаллы).

Главные подгруппы (*A*) состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns- и pr- подуровнях. Побочные подгруппы (*B*) состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns- подуровне и внутреннем ($n - 1$) d- подуровне (или ($n - 2$) f- подуровне). В побочных подгруппах свойства элементов изменяются слабо, так как их составляют только металлы. Элементы главных подгрупп имеют подобное электронное строение и, вследствие этого, схожие физические и химические свойства (IA, VIIA). В зависимости от того, какой подуровень (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-) заполняется валентными электронами, элементы периодической системы подразделяются на: *s*- элементы (элементы главной подгруппы I и II групп), *p*- элементы (элементы главных подгрупп III - VII групп), *d*- элементы (элементы побочных подгрупп), *f*- элементы (лантаноиды, актиноиды).

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают. Элементы главных и побочных групп сильно отличаются по свойствам. Номер группы показывает высшую валентность элемента (кроме O, F, элементов подгруппы меди и восьмой группы). Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов (и их гидратов). У высших оксидов и их гидратов элементов I – III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, с IV по VIII – кислотные.

Атомы элементов имеют следующие основные характеристики.

Энергия ионизации – минимальная энергия необходимая для полного удаления электрона из нейтрального несвязанного (газообразного) атома, находящегося в основном состоянии.

Значение E_{ii} всегда является положительным. Энергия ионизации выражается в кДж/моль (атомов) или эВ/атом.

Сродство к электрону – энергия, выделяемая или поглощаемая при присоединении электрона к нейтральному несвязанному атому, находящемуся в газообразном состоянии, с образованием отрицательно заряженного иона.

Электроотрицательность атома (по Р. Малликену) равна полусумме энергии ионизации и сродства к электрону.

Обобщенно она характеризует способность атома притягивать к себе об щие электроны при образовании химической связи.

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений. Элементы главных подгрупп I – III групп образуют твердые вещества – гидриды (водород в степени окисления -1), а IV – VII групп – газообразные. Водородные соединения элементов главных подгрупп IV группы (ЭH_4) – нейтральны, V группы (ЭH_3) – основания, VI и VII групп ($\text{H}_2\text{Э}$ и НЭ) – кислоты. От положения элементов в периодической системе зависят свойства атома, связанные с его электронной конфигурацией: атомный радиус – по периоду слева направо уменьшается, а в подгруппе сверху вниз возрастает; энергия ионизации – по периоду возрастает, а в подгруппе уменьшается; электроотрицательность – по периоду увеличивается, а в подгруппе уменьшается. По положению элемента в периодической системе можно прогнозировать его основные свойства как средние всех его соседей:

Элементы некоторых групп получили собственные групповые названия:

IA	Li – Fr	щелочные элементы
IIA	Ca – Ra	щёлочноземельные
IVA	O – Po	халькогены
VIIA	F – At	галогены
VIIIA	He – Rn	благородные газы
IIIБ	La – Lu	лантаноиды
IIIБ	Ac – Lr	актиноиды

Среди элементов VIIIB группы, разделённой на триады (Fe–Co–Ni, Ru–Rh–Pd, Os–Ir–Pt) различают семейство железа (Fe–Co–Ni) и семейство платины (Ru–Rh–Pd–Os–Ir–Pt).

Если провести диагональ от бора (B) к астату (At) то справа вверху будут располагаться неметаллы, а слева внизу – металлы (за исключением элементов побочных подгрупп, которые все относятся к металлам). Вблизи этой диагонали будут расположены элементы с промежуточными свойствами (полупроводники): Si, Ge, As, Sb, Se, Te. Из них изготавливаются диоды, транзисторы – заменители электронных ламп.

В атомах металлов наружные электроны связаны слабо, могут отрываться от атомов и свободно блуждать между ними (металлическая связь, проводимость, блеск). В типичных неметаллах все электроны прочно связаны с атомами, свободные электроны отсутствуют, отсутствует и электрическая проводимость.

Состояние электрона в атоме описывается уравнением Шредингера. Решения уравнения Шредингера для одноэлектронного атома нумеруются тремя целочисленными параметрами, называемыми квантовыми числами, которые описывают всю совокупность сложных движений электрона в атоме. Квантовые числа изменяются дискретно (на единицу). Их всего четыре: главное (n), орбитальное (l), магнитное (m_l) и спиновое (m_s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое – вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n). Определяет энергетический уровень электрона, его удаленность от ядра, размер электронного облака. Принимает

целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним. Электроны, обладающие близкими значениями энергии, образуют энергетический уровень. Он содержит строго определенное число электронов – максимально $2n^2$. Энергетические уровни подразделяются на s -, p -, d - и f - подуровни; их число равно номеру уровня.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до ($n - 1$). Независимо от номера энергетического уровня каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбита особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с одинаковыми n и l – подуровнем.

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число l принимает единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Форма обитали – сферическая; на первом энергетическом только один подуровень – $1s$. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$, s - орбита – сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $l = 1$, p - орбита – гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня – $2s$ и $2p$. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное квантовое число l принимает три значения: $l = 0$, s - орбита – сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 1$, p - орбита – гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 2$, d - орбита сложной формы.

Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня – $3s$, $3p$ и $3d$.

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равнозначных ориентации в пространстве.

Для s - орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p - орбитали ($l = 1$) – три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$.

Для d - орбитали ($l = 2$) – пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Таким образом, на s - подуровне – одна, на p - подуровне – три, на d - подуровне – пять, на f - подуровне – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$, соответствующие противоположным направлениям вращения. На одной орбитали располагаются два электрона с противоположным спином, таким образом суммарный спин заполненной орбитали равен нулю. Например, p -подуровень имеет три орбитали, которые заполняются последовательно каждая одним электроном и только четвертый электрон заполняет первую орбиталь с уже имеющимся электроном.

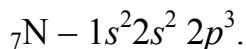
1.2. Примеры решения задач.

Пример 1.

Запишите электронные формулы элементов под номерами 7 и 33. Сколько атомных орбиталей p -подуровня заполнено у данных элементов? К какому семейству они относятся? У какого из них наиболее выражены металлические свойства?

Решение.

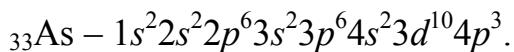
Находим элемент под номером 7 в периодической таблице Менделеева: ${}_7\text{N}$ – азот (период – 2, группа – V).



Поскольку, на внешнем энергетическом уровне заполняется p -подуровень, то азот относится к семейству p -элементов. Для ответа на вопрос о

количество заполненных p -орбиталей вспомним правило Хунда. На p -подуровне всего три орбитали. На внешнем энергетическом уровне азота три p -электрона, которые в соответствии с правилом Хунда заполнят все три орбитали, на каждой из которых будет присутствовать по одному электрону.

Находим элемент под номером 33 в периодической таблице Менделеева: $_{33}\text{As}$ – мышьяк (период – 4, группа – V).



При составлении данной формулы учтем правило Клечковского. В начале заполняются $4s$ -орбиталь, затем $3d$ -орбиталь, затем $4p$ -орбитали. В соответствии с правилом Хунда вначале заполняются три p -орбитали, на каждой из которых окажется по одному электрону. Поскольку у мышьяка заполняется p -подуровень, то он относится к семейству p -элементов.

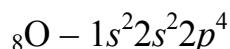
Металлические свойства у мышьяка выражены сильнее, чем у азота, так как электроны внешнего энергетического уровня мышьяка удалены от ядра дальше, чем у азота, соответственно легче могут быть отданы (мышьяк находится в 4-м периоде, а азот во втором).

Пример 2.

Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l , m_s , для внешних электронов атома кислорода?

Решение

Кислород находится во втором периоде, следовательно: главное квантовое число для внешних электронов, $n = 2$; орбитальное квантовое число принимает значения: 0, 1 (то есть имеется s и p -подуровень). Номер кислорода в периодической системе равен 8, следовательно атом кислорода содержит 8 электронов. Электронная формула кислорода следующая:



Для внешних s -электронов магнитное число $m_l = 0$. Для p -электронов оно принимает значения: -1, 0, 1 (то есть имеются 3 p -орбитали). Спиновое квантовое число, m_s для s -электронов равно $+1/2$, $-1/2$; аналогично для электронов первых двух p -орбиталей (на них находится по два электрона). На оставшейся p -орбители находится один электрон, следовательно $m_s = +1/2$.

Пример 3.

Каково распределение электронов по орбиталям атома кадмия?

Решение

Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$). Электронная формула внешнего энергетического уровня кадмия: $4d^{10}5s^2$, соответственно десять электронов заполняют четвертый d -подуровень, а два электрона пятый s -подуровень.

1.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько атомных орбиталей p - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 5 и 14? Запишите их электронные формулы.
2. Чем отличается последовательность в заполнении атомных орбиталей у атомов s, p и d – элементов? Запишите электронную формулу магния.
3. Какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_l, m_s , характеризующие состояние электронов в атоме. Какие значения они принимают для внешних электронов атома кальция?
4. Сколько атомных орбиталей p - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 35 и 54? Запишите их электронные формулы.
5. Сколько атомных орбиталей d - подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 23? Запишите его электронную формулу.

6. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Запишите их электронные формулы.

7. Сколько атомных орбиталей d -подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 43 и 76? Запишите их электронные формулы.

8. Сколько атомных орбиталей d -подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 82? Запишите его электронную формулу.

9. У какого из p -элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Ответ обоснуйте исходя из строения атомов данных элементов. Запишите их электронные формулы.

10. Сколько атомных орбиталей f -подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 59 и 65? Запишите их электронные формулы.

11. Сколько атомных орбиталей f -подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 69? Запишите его электронную формулу.

12. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Запишите их электронные формулы.

13. Сколько атомных орбиталей f -подуровня заполнено у элемента с порядковыми номером 71? Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

14. Составьте электронную формулу атома элемента из IVB группы и IV периода. Укажите семейство элементов.

15. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 26. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

16. Составьте электронную формулу атома элемента из VB группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

17. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 47. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

18. Составьте электронную формулу атома элемента из VA группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

19. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента из IIIA группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

20. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Почему? Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 45. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

21. Общая характеристика f -элементов. Лантаноиды. Запишите электронную формулу атома элемента под номером 59.

22. Составьте электронную формулу атома элемента из IIIA группы и IV периода. Укажите семейство элементов.

23. Как меняются металлические свойства в группе элементов периодической системы? Металлические свойства увеличиваются в ряду?

- | | |
|---------------|----------------|
| 1) Bi, Sb, N; | 2) I, Br, S; |
| 3) Tl, Sn, C; | 4) Ge, Ga, In. |

24. Как меняются неметаллические свойства в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 50.

25. Электронное строение металлов, изоляторов и полупроводников. Как меняются неметаллические свойства в периоде элементов периодической системы?

26*. Электронное строение атомов. s -, p -, d -, и f - элементы. Как меняются металлические свойства в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 32.

27*. Квантовые числа. Формы электронных облаков. Атомная электронная орбиталь. Как меняются радиусы элементов в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 54.

28*. Как меняются радиусы элементов в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 30.

29*. Как меняется энергия ионизации в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 25.

30*. Как меняется энергия ионизации в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 20.

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

2.1. Теоретическая часть

Химическая связь – это взаимодействие двух атомов, осуществляющееся путем обмена электронами.

При образовании химической связи атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (или двухэлектронную) внешнюю оболочку, соответствующую строению электронной оболочки ближайшего инертного газа.

В образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и связанные с ядром наименееочно, так называемые валентные электроны.

Под валентностью элемента в классической теории понимали меру его способности к образованию химической связи. Первоначально под валентностью понимали число атомов водорода, с которыми соединяется один атом данного элемента. Согласно теории Льюиса, электроны в молекуле связаны с определенными атомами и химическая связь осуществляется с помощью двух электронов. Важная роль в этой теории отводилась правилу октета.

Наглядное изображение молекул, в которых электроны неподеленных и общих пар указываются точками или черточками называют формулами Льюиса. Например, формулы Льюиса для молекул водорода и метана имеют вид:



При образовании молекулы водорода обобществляемая пара электронов поставляет два электрона на *s*-орбиталь каждого атома в результате чего он приобретает электронную конфигурацию благородного газа, гелия. Ионная и ковалентная связи представляют собой два предельных случая обобществления электронов. В одном случае происходит строго равномерное распределение электронных пар, в другом, вообще не приходится говорить об обобществлении.

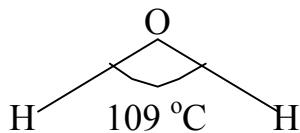
Характер связи в большинстве химических соединений оказывается промежуточным между этими двумя предельными случаями. Для описания степени равномерности обобществления электронов используется понятие *полярность связи*. Если обобществленные электроны равномерно распределяются между атомами, то они образуют неполярную связь. Если один из атомов притягивает обобществленные электроны сильнее чем другой, то образуется ковалентная полярная связь.

В качестве меры полярности связи в двухатомных молекулах может служить разность электроотрицательностей, образующих ее атомов. Ранее электроотрицательность (значения электроотрицательностей элементов в приложении Б) была определена как способность атома удерживать свои валентные электроны. При образовании молекулы эта способность трансформировалась в способность притягивать к себе электроны. Более электроотрицательный атом перетягивает к себе электронную пару. Этот факт принято обозначать указанием верхних индексов δ^+ и δ^- над символом элемента в молекуле, где δ – условный электрический заряд атома в молекуле. Например: $\text{H}^{\delta^+}-\text{F}^{\delta^-}$. С точки зрения электродинамики такая система представляет собой диполь, обладающий дипольным моментом:

$$\mu = \delta l_{ce}, \quad (2.1)$$

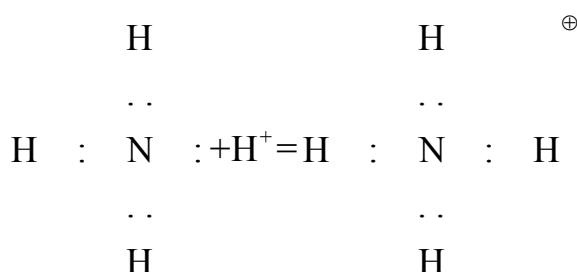
где l_{ce} – межъядерное расстояние в молекуле, называемое также длиной связи.

В случае многоатомных молекул рассматривается также валентный угол, определяемый как угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра атомов.

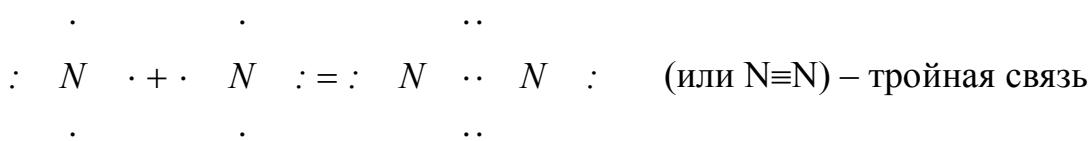


Следует различать понятие полярности связи и молекулы. Молекула называется *полярной*, если векторная сумма дипольных моментов отлична от нуля, что характерно, например для молекул воды, HCl, CO. Молекула вещества будет *неполярной*, если векторная сумма дипольных моментов всех связей будет равна нулю, например CH₄, CO₂, H₂.

Помимо указанного обменного механизма образования связи существует еще и донорно-акцепторный. Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь.



Следует отметить, что ковалентная связь, образованная по первому или второму механизму, равноценны. Так в комплексном катионе аммония три связи образованы поделёнными, а одна – неподелённой парой электронов. Однако все четыре связи N–H одинаковы и неразличимы. Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. В этом случае говорят о кратных связях:



Атомы некоторых элементов способны увеличить свою валентность путём разъединения пары электронов с перемещением одного электрона на свободную близкую по энергии орбиталь. Энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей. Этим и

объясняются истинные валентности других элементов.

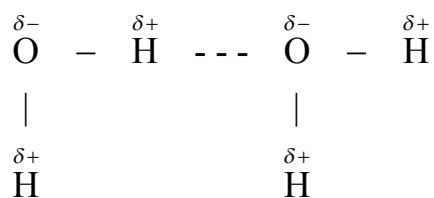
По способу образования химической связи различают несколько типов связей:

1) *ковалентная* (полярная и неполярная) – существует за счет образования одной или нескольких общих электронных пар (ковалентная неполярная связь образуется при взаимодействии двух одинаковых атомов, а ковалентная полярная – если электроотрицательности атомов, вступающих в связь отличаются);

2) *ионная связь* – образуется за счет электростатического притяжения заряженных ионов. Является предельным случаем ковалентной неполярной связи (особенностью ионной связи является то, что в узлах кристаллической решетки в твердом состоянии находятся противоположно заряженные ионы. Электроотрицательности атомов, вступивших в ионную связь, значительно отличаются (более чем на 1,7);

3) *металлическая связь* – существует за счет обобществления подвижных электронов всех атомов металла.

4) *водородная связь* – это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь (изображена точками) имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.



Наличие водородных связей объясняет высокие температуры кипения воды, спиртов. В образовании водородных связей принимает участие атом водорода и электроотрицательный атом, который смещает на себя электронное облако, создавая тем самым положительный заряд δ^+ на водороде (например кислород, фтор).

Обобщением представлений о химической связи является метод молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали конкретной молекулы можно получить в виде сумм и разностей атомных орбиталей входящих в нее атомов. Помимо развития наглядных представлений о распределении электронов в молекуле, метод может использоваться для приближенного решения уравнения Шредингера.

Согласно методу молекулярных орбиталей молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и ядер. Молекула рассматривается как единое целое и имеет «орбитальное» строение, при этом все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. По аналогии с атомными орбиталями молекулярные обозначаются греческими буквами. Названия атомных и молекулярных орбиталей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Соответствие атомных и молекулярных орбиталей

Атомные орбитали	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Молекулярные орбитали	σ	π	δ	φ

Описать молекулу по методу молекулярных орбиталей – это значит определить тип её орбиталей, их энергию и выяснить характер распределения электронов по орбиталям в порядке возрастания их энергии, основываясь на принципе Паули и правиле Хунда, т.е. решать те же задачи, что и при рассмотрении электронных структур атомов.

Рассмотрим запись уравнений применительно к конкретным атомным орбиталям в порядке увеличения их энергии на примере молекулы H_2 . Электронная формула атома водорода $1s^1$. Соответственно образуются две молекулярные орбитали ($\sigma^{cb}1s$ и $\sigma^{разр}1s$). Оба электрона займут свое место на связывающей орбитали как на энергетически более выгодной.

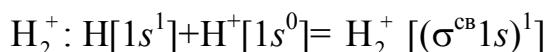
Пространственная форма связывающей молекулярной орбитали водорода, обозначаемой $\sigma^{cb}1s$, это эллипсоид. Разрыхляющая молекулярная орбиталь водорода обозначается $\sigma^{разр}1s$.

По характеру распределения электронов по молекулярным орбиталям можно оценить энергию, длину и порядок связи. Нахождение электронов на связывающей орбитали означает, что электронная плотность концентрируется между ядрами, что обусловливает сокращение межъядерного расстояния и упрочение молекулы. Наоборот, электрон на разрыхляющей орбитали означает, что электронная плотность концентрируется за ядрами. В этом случае энергия связывания снижается, а межъядерное расстояние увеличивается. Порядок связи оценивается по методу молекулярных орбиталей полуразностью числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$K = \frac{N_{cb} - N_{разр}}{2}$$

Более компактно соотношение между энергиями орбиталей при равновесном расстоянии между атомами двухатомной молекулы можно представить с помощью энергетической диаграммы. На ней перечисляются все атомные орбитали исходных атомов и молекулярные орбитали молекулы с указанием спинов всех электронов. Распределение электронов по энергетическим уровням молекулы (орбиталям) позволяет объяснить многие свойства молекул. Рассмотрим построение энергетических диаграмм следующих молекул и ионов: H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2^+ (рис. 2.1).

В молекулярном диводород-катионе один электрон удалён со связывающей орбитали, его электронная формула будет иметь следующий вид:



Процесс образования молекулы водорода можно выразить с помощью электронных формул: $H_2 : H[1s^1] + H^+[1s^1] = H_2 [(\sigma^{cb}1s)^2]$

Процесс образования аниона H_2^- можно выразить с помощью электронных формул: $H_2^- : H[1s^1] + H^-[1s^2] = H_2^- [(\sigma^{cb}1s)^2 (\sigma^{разр}1s)^1]$

Процесс образования катиона He_2^+ можно выразить с помощью электронных формул: $\text{He}_2^+ : \text{He}[1s^2] + \text{He}^+[1s^1] = \text{He}_2^+ [(\sigma^{\text{св}}1s)^2 (\sigma^{\text{разр}}1s)^1]$

В соединениях H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2^+ имеется выигрыш энергии при образовании связи, так как на связующих орбиталах находится большее число электронов.

Суммируем все данные для частиц, рассмотренных выше в таблице:

Частица	H_2^+	H_2	H_2^-	He_2^+
$\sigma^{\text{разр}}1s$	-	-	\uparrow	\uparrow
$\sigma^{\text{св}}1s$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma^{\text{разр}}2s$	-	-	-	-
$\sigma^{\text{св}}2s$	-	-	-	-
Порядок связи	0,5	1	0,5	0,5

При образовании молекулы H_2 свою энергию понизили два электрона, что соответствует единице валентности в методе валентных связей (связь образуется за счет пары электронов). Метод молекулярных орбиталей позволяет объяснить образование ионов H_2^+ и H_2^- , что невозможно в методе валентных связей. При образовании H_2^+ на сигма-связывающую молекулярную орбиталь переходит один электрон, давая выигрыш в энергии.

При образовании иона H_2^- два электрона, опустившись на связывающую орбиталь, дают выигрыш в энергии, а одному электрону приходится повысить свою энергию. Результатом такой рекомбинации является выигрыш в энергии в один электрон. Такая частица может существовать.

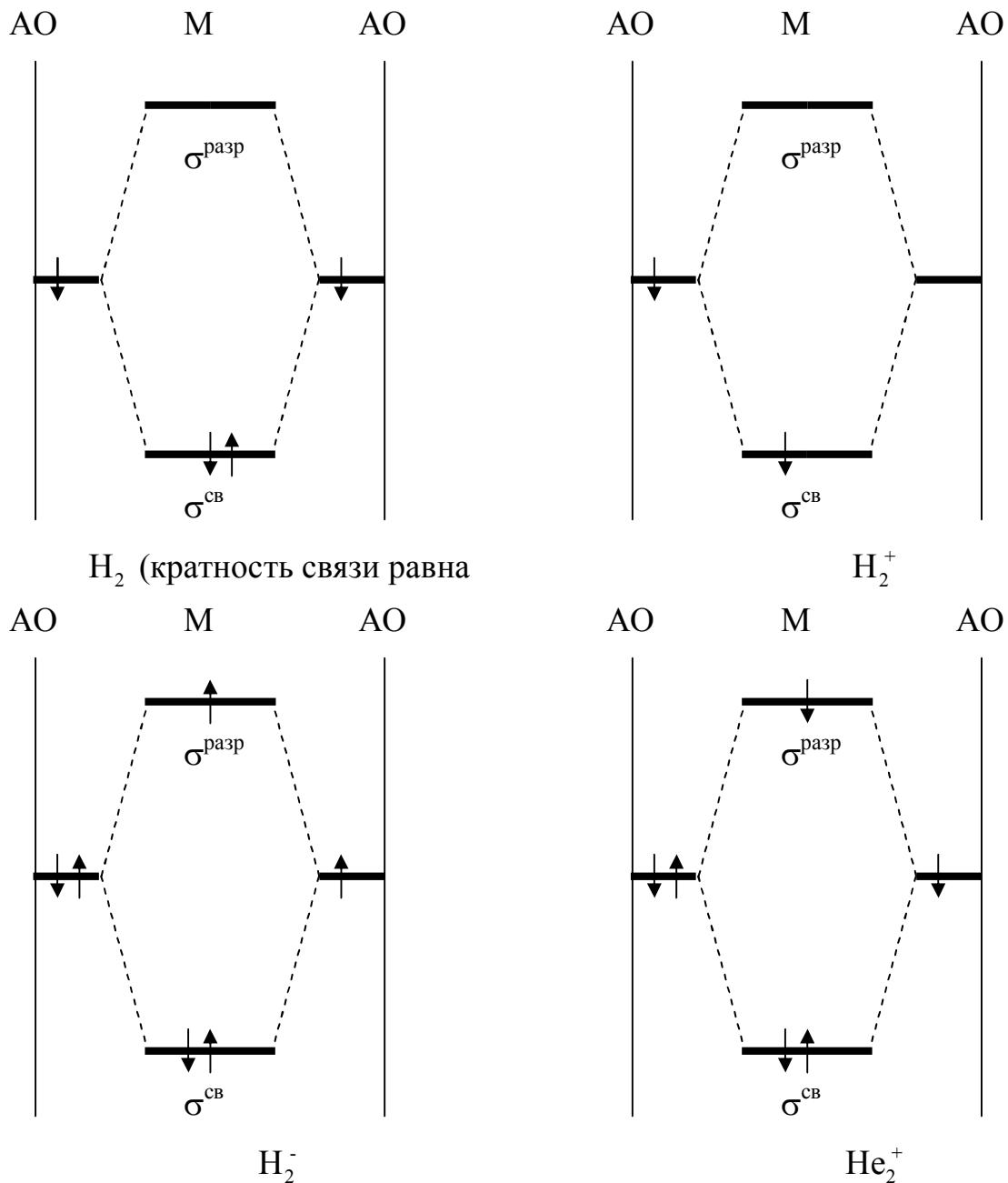


Рис. 2.1. Энергетические диаграммы соединений H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2^+

Согласно спектрометрическим данным молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов, расположенных в конце периода периодической таблицы следуют в таком порядке:

$$\sigma s < \sigma s^* < \sigma z < \pi x = \pi y < \pi x^* = \pi y^* < \sigma z^*$$

Для гетероядерных двухатомных молекул общий вывод последовательности уровней оказывается невозможным. Атомные орбитали одинакового типа, но принадлежащие разным атомам имеют различные энергии. Их основные взаимодействия могут осуществляться с орбиталями иного типа на другом атоме.

2.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Какая из химических связей H–F, H–Br, H–C является наиболее полярной. Укажите в каждой паре наиболее электроотрицательный элемент.

Решение.

В соответствии со шкалой Полинга (Приложение Б), указанные атомы имеют следующие значения электроотрицательности: H (2,15); F (3,98); Br (2,96); C (2,55). Разности между электроотрицательностью водорода и электроотрицательностями F, Br, C, соответственно составляют: H–F (1,83), H–Br (0,81), H–C (0,40). Таким образом полярность связи в данном ряду убывает. Наиболее электроотрицательными элементами в указанных парах являются, соответственно: F, Br, C.

Пример 2.

Укажите тип связи в следующих веществах: HCl, H₂, NaCl.

Решение.

HCl. Разность электроотрицательностей водорода и хлора по шкале Полинга (Приложение Б) составляет: 3,16–2,15=1,01. Связь является ковалентной полярной.

H₂. Связь является ковалентной неполярной, так как атомы обладают одинаковой электроотрицательностью.

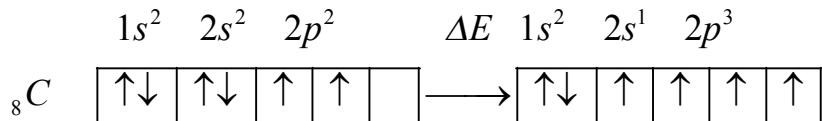
NaCl. Разность электроотрицательностей водорода и хлора по шкале Полинга (Приложение Б) составляет: 3,16–0,93=2,23. Связь является ионной, так как разность электроотрицательностей элементов значительна (>1,7).

Пример 3.

Сколько неспаренных электронов имеет атом углерода в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность углерода, обусловленная неспаренными электронами?

Решение.

Атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, а в возбуждённом – четыре:



В таком состоянии атом углерода способен образовывать соединения, где он будет четырёхвалентен.

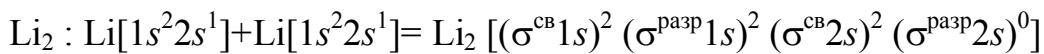
Пример 4.

Записать схемы образования молекулярных орбиталей следующих молекул Li_2 и He_2 . Могут ли существовать подобные соединения? Нарисовать энергетические диаграммы указанных соединений.

Решение.

Щелочные металлы в газообразном состоянии существуют в виде двухатомных молекул. Попробуем доказать возможность существования двухатомной молекулы Li_2 , используя метод молекулярных орбиталей. Исходный атом лития содержит электроны на двух электронных уровнях – первом и втором ($1s$ и $2s$). Построим энергетическую диаграмму молекулы Li_2 .

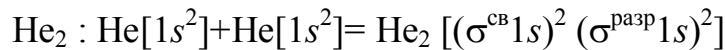
В системе из двух атомов лития Li_2 шесть электронов; четыре на связывающих и два на разрыхляющих орбиталях:



Перекрывание равных по энергии атомных $1s$ орбиталей атомов лития даст две σ -орбитали, связывающую и разрыхляющую, которые согласно принципа минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами. Выигрыш в энергии, получаемый в результате перехода электронов на связывающую орбиталь не способен компенсировать потери энергии при переходе электронов на разрыхляющую орбиталь. Вот почему вклад в образование связи между атомами вносят электроны внешнего электронного слоя. Перекрывание

$2s$ -орбиталей атомов лития приведет также к образованию σ -связывающей и σ -разрыхляющей молекулярных орбиталей. Два электрона займут место на связывающей орбитали, давая выигрыш в энергии двух электронов.

В системе из двух атомов гелия He_2 четыре электрона; два на связывающей и два на разрыхляющей орбитали:



Молекула гелия He_2 существовать не может, так как выигрыша в энергии при образовании связи не происходит. Энергетические диаграммы молекул Li_2 и He_2 показаны на рис. 2.2.

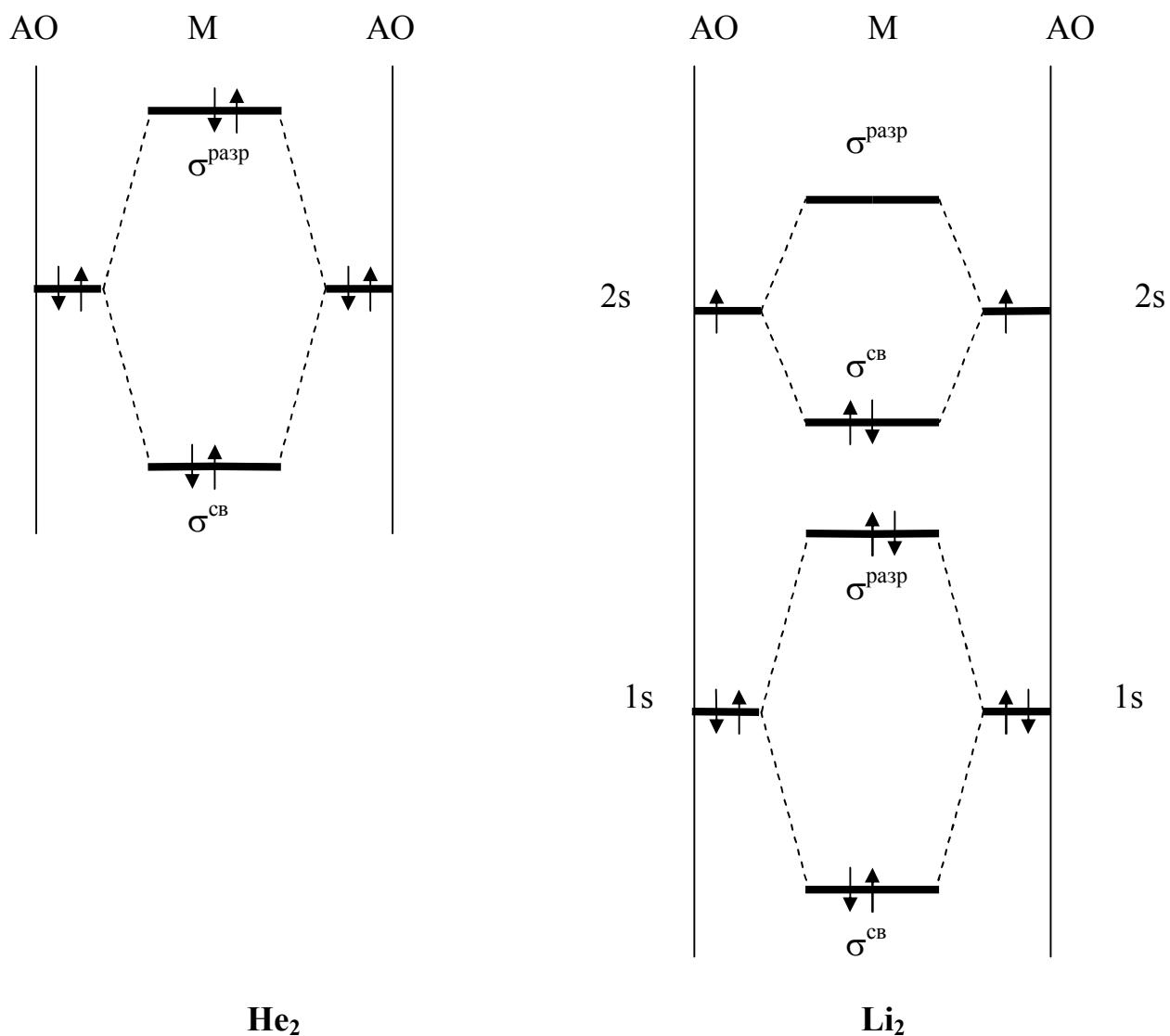


Рис. 2.2. Энергетические диаграммы соединений He_2 и Li_2

Суммируем все данные для частиц, рассмотренных выше в таблице:

Частица	He_2	Li_2
$\sigma^{\text{разр}} 1s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma^{\text{св}} 1s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma^{\text{разр}} 2s$	-	-
$\sigma^{\text{св}} 2s$	-	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	0	1

2.3. Задачи для самостоятельного решения.

31. Какая из химических связей $\text{H}-\text{I}$, $\text{H}-\text{P}$, $\text{H}-\text{S}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Br}$ является наиболее полярной? Укажите в каждой паре наиболее электроотрицательный элемент.

32. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NO , N_2H_4 , C_2H_4 , F_2 . Какие из представленных молекул полярны?

33. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: HCl , J_2 , CO , H_2 . Какие из представленных молекул полярны?

34. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: H_2S , CF_4 , MgO , N_2 . Какие из представленных молекул неполярны?

35. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: AgJ , N_2 , H_2Se . Какие из представленных молекул полярны?

36. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: HBr , CaC_2 , PH_3 . Какие из представленных молекул полярны?

37. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: J_2 , C_2H_6 , N_2O_5 . Какие из представленных молекул неполярны?

38. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NH_3 , CaF_2 , SO_2 . Какие из представленных молекул неполярны?

39. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: SF_6 , BeO , CO_2 . Какие из представленных молекул полярны?

40. Определите тип химической связи в соединениях: SiF_4 , PCl_3 , Cl_2O . Какие из представленных молекул полярны?

41. В ряду LiF , NaF , KF полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?

42. В ряду BeO, MgO, CaO полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?

43. В ряду SiH₄, PH₃, H₂S полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?

44. В ряду B₂, BF₃, CF₄, OF₂ полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?

45. Из элементов, приведенных ниже, выберите те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть её акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи: B, Cl, N, S. Ответ мотивируйте исходя из строения атомов данных элементов.

46. Какие из перечисленных ниже веществ в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водородной связи: H₂S, H₂O, HJ? Как это сказывается на их свойствах?

47. Какие из перечисленных ниже веществ в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водородной связи: NH₃, HF, CH₄? Как это сказывается на их свойствах?

48. Какие из следующих соединений являются ионными соединениями: H₂, KCl, NH₃, CaBr₂?

49. Какие из следующих соединений являются ионными соединениями: CH₄, O₂, H₂O, N₂, NaCl?

50. Как изменяется полярность связей в ряду молекул: H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te? Почему?

51. Как изменяется полярность химической связи в следующем ряду: HF, HCl, HBr, HI?

52. Назовите типы химической связи в соединениях: HF, NaCl, H₂, HCl.

53. Определите тип химической связи в соединениях: CsF, S₈, Cu, H₂O, C (графит).

54. Определите тип химической связи в соединениях: CaO, NaI, N₂.

55. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым

ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

56*. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

57*. Как метод молекулярных орбиталей объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода? Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы O_2 в методе молекулярных орбиталей.

58*. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы F_2 в методе молекулярных орбиталей. Сколько электронов находится на связующих и разрыхляющих орбиталях?

59*. Сколько связывающих и разрыхляющих электронов в молекулах H_2 , Ne_2 ? Какая из молекул не существует? Почему?

60*. Сколько валентных электронов имеет атом углерода в возбужденном и невозбужденном состояниях?

РАЗДЕЛ 3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. Теоретическая часть

3.1.1. Первый закон термодинамики

При химических, реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций. Реакции, протекающие с выделением теплоты называются

экзотермическими. Реакции, протекающие с поглощением теплоты – эндотермическими.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты выделяемой или поглощаемой в результате осуществления химического процесса при постоянных давлении или объеме и равенстве температур исходных веществ и продуктов, а также при отсутствии всех видов работы кроме работы расширения.

Определением тепловых эффектов химических реакций занимается термохимия, раздел химической термодинамики. Термохимические измерения дают исходные величины для расчетов и позволяют определить энергию химических связей в молекулах.

Стехиометрическое уравнение реакции, записанное с указанием агрегатных состояний веществ и теплового эффекта называется термохимическим.

При записи термохимических уравнений реакций в скобках после веществ указывается агрегатное состояние вещества, а также тепловой эффект или энталпия реакции. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: *г* – газообразное, *ж* – жидкое, *к* – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно. Термохимические уравнения, если это специально не оговорено, содержат тепловые эффекты при постоянном давлении Q_p , равные изменению энталпии системы ΔH , взятому с обратным знаком. Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя их запятой или точкой с запятой. При увеличении количества реагирующих веществ тепловой эффект реакции пропорционально возрастает.

1-й закон термодинамики:

При процессах, происходящих в закрытых системах, сумма тепла Q , поглощенного системой из окружающей среды, и работы W , произведенной над системой, равна возрастанию внутренней энергии U системы.

$$\Delta U = Q + W \quad (3.1)$$

Энергия является величиной неопределенной, так как включает произвольную аддитивную константу. Но это не приводит к практическим неудобствам, так как любое соотношение между энергией и другими величинами, измеримыми в опыте, всегда содержит только величину изменения энергии, независимую от аддитивной константы.

Внутренняя энергия системы, U – сумма энергии взаимодействия нуклонов в ядрах, ядер с окружающими их электронами, энергии связей атомов с другими атомами в молекулах системы, энергии межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергии движения всех частиц системы.

Теплота, Q , является микроскопической формой передачи энергии от одной системы к другой за счет столкновения хаотически движущихся молекул и атомов.

Теплопередача осуществляется за счет теплопроводности, излучения и конвекции. Направление передачи энергии определяется температурой: от более нагретых участков к менее нагретым. В ходе экзотермических реакций система нагревается, теплота выделяется ($Q>0$). В ходе эндотермических реакций система охлаждается и поглощает энергию из окружающей среды ($Q<0$).

Работа, W , макроскопическая форма передачи энергии от упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды с созданием в ней аналогичного потока.

Система совершают работу расширения ($W>0$), окружающая среда совершает над системой работу сжатия ($W<0$).

Из механики известно, что работа по изменению объёма равна

$$W = p \cdot \Delta V, \quad (3.2)$$

где p – давление.

Первый закон термодинамики ограничивает круг возможных процессов, т.е. таких процессов, при реализации которых сохраняется энергия и даёт воз-

можность вычислить изменения внутренней энергии системы ΔU с помощью измеряемых на опыте величин, работы и теплоты.

Рассмотрим типовые процессы:

1. Изотермический процесс.

В идеальном газе отсутствует притяжение между молекулами и его внутренняя энергия является функцией только температуры. Уравнение первого закона примет вид: $Q=W=p\Delta V$

Теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на совершение работы расширения.

2. Изохорный процесс.

При переходе от исходных веществ к продуктам при $V = const$ ($\Delta V=0$), следовательно работа расширения системы равна нулю ($W=0$), отсутствии других видов работ и сохранении в системе температуры T (температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, но может меняться в течение перехода) из уравнения 1-го закона следует $\Delta U_v = Q_v$, где индекс « v » означает постоянство объёма. При указанных условиях теплота реакции Q_v является мерой изменения внутренней энергии системы и поэтому не зависит от пути перехода (химического пути).

3. Изобарный процесс.

При переходе от исходных веществ к продуктам при $P = const$, отсутствии других видов работ, кроме работы расширения, и сохранении в системе температуры

$$Q=\Delta U+\Delta(pV)=\Delta(U+pV)=\Delta H.$$

Поскольку pV и U характеризуют состояние системы, то их сумма также является функцией состояния, называемой энталпийей. В этом процессе теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы против сил внешнего давления. Так как при экзотермической реакции энталпия убывает, а при эндотермической возрастает, то теплота химической реакции Q_p и ΔH_p имеют разные знаки: $Q_p = -\Delta H_p$

3.1.2. Термохимические расчеты

Теплота химической реакции складывается из изменений энергии связей атомов в молекулах (основная составляющая), изменения энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения кинетической энергии движения молекул. Так как H функция состояния, то для перехода из состояния 1 в состояние 2 можно записать:

$$P = \text{const} \quad Q_v = H_1 - H_2 = \sum_j \alpha_j H_j, \quad (3.3)$$

где α_j – стехиометрический коэффициент, принимающий положительные значения, если он относится к продукту химической реакции, отрицательные значения, если он относится к исходному веществу химической реакции.

Энергии и энталпии реагентов можно отсчитывать от любого уровня, но он должен быть одинаков для исходных веществ и продуктов. Так как количество атомов в исходных веществах и продуктах одинаково, то все произвольные постоянные, связанные с выбором нуля отсчёта, выпадают из конечного результата. Существует договорённость выбирать для каждого элемента в качестве исходного состояния, энергия которого условно принимается за ноль, состояние простого вещества, наиболее распространённого и устойчивого при $T = 298$ К и $p = 1$ атм. Например, $\text{H}_{(Г)}$, $\text{O}_{(Г)}$, $\text{C}_{(Г)}$, $\text{Ar}_{(Г)}$ и т. д. В таком случае для теплоты химической реакции при стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 298$ К) можно записать:

$$P = \text{const} \quad \Delta H_p^0 = \sum_j (\alpha_j \cdot \Delta H_j^0) \quad (3.4)$$

Индекс «0» означает «при $p = 100$ кПа», и ΔH_j^0 – изменение энталпии для реакций образования отдельных реагентов из простых веществ в стандартных условиях. Они даются в справочниках и могут быть положительными и отрицательными. Стандартные теплоты образования простых веществ (и иона водорода H^+) принимаются равными нулю. Размерность величины ΔH^0 кДж/моль. Любое сложное вещество гипотетически или реально можно получить из простых веществ.

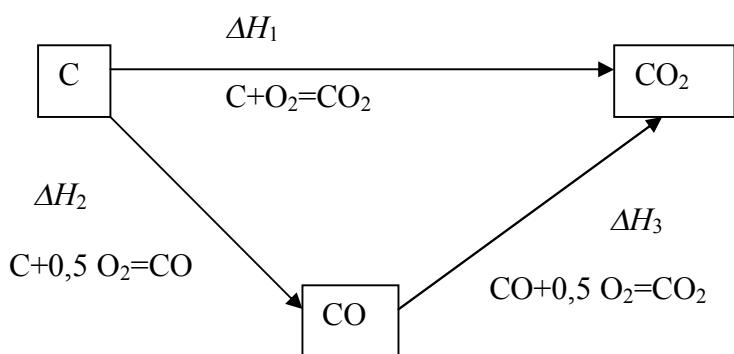
Стандартной энталпиией образования вещества ΔH_j^0 называется изменение энталпии реакции образования ΔH_p^0 одного моля данного вещества из простых веществ.

3.1.3. Закон Гесса.

Тепловые эффекты определяют обычно на основе экспериментальных данных. В специальном приборе, который носит название калориметра или калориметрической бомбы проводят химическую реакцию с точно известными массами реагентов. Зная теплоемкость прибора, по изменению температуры в нем можно определить тепловой эффект реакции и занести полученное значение в справочник.

Не все вещества можно получить при непосредственном взаимодействии простых веществ непосредственно в реакторе. Например, глюкозу $C_6H_{12}O_6$ нельзя получить непосредственным взаимодействием углерода, кислорода и водорода. Это вещество получается в результате биохимических процессов в живой клетке. В этом случае и приходит на помощь **закон Гесса**, который гласит, что *тепловой эффект химической реакции определяется разностью энергетических состояний продуктов и реагентов и не зависит от пути реакции*.

Наиболее доступно закон Гесса объясняется на следующем примере. Углекислый газ из углерода можно получить либо в одну стадию – прямым сжиганием в избытке кислорода, либо в две стадии – получением сначалаmonoоксида углерода и его последующим сжиганием.



Согласно закона Гесса: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

Таким образом, с термохимическими уравнениями реакций можно проводить все манипуляции, допустимые для обычных уравнений. **Термохимические уравнения реакции** можно складывать и вычитать, умножать и делить на любое число кроме нуля, записывать справа налево, несмотря на подчас практическую неосуществимость обратной реакции.

Так, сульфат кальция нельзя получить непосредственным смешением в калориметре кальция, кислорода и серы. В этом случае поступают следующим образом. Последовательно проводят 4 реакции измеряя их тепловые эффекты. Энталпия образования сульфата кальция из простых веществ будет равна сумме энталпий четырех проведенных процессов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Энталпия образования CaSO_4 из простых веществ.

№ п/п	Уравнение реакции	ΔH_p
1.	$\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}$	ΔH_1
2.	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	ΔH_2
3.	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$	ΔH_3
4.	$\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$	ΔH_4
Σ	$\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$	$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

В приложении В даны стандартные теплоты (энталпии) образования ΔH_{298}^0 некоторых веществ, значениями которых следует пользоваться при решении соответствующих задач.

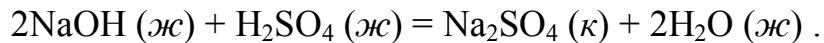
3.2. Примеры решения задач

Пример 1.

При взаимодействии серной кислоты и гидроксида натрия образуются сульфат натрия и вода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции исходя из данных приложения Б.

Решение.

Составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:



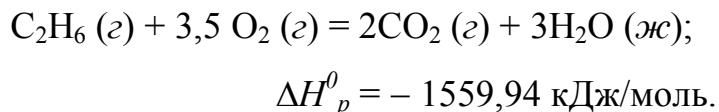
При расчете теплового эффекта реакции пользуемся данными приложения В.

$$\begin{aligned}\Delta H_p^0 &= \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\Delta H_{\text{NaOH}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = \\ &= (-1387900) + 2 \cdot (-285830) - 2 \cdot (-185641) - (-732748) = -855530 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

Поскольку энталпия реакции отрицательна, то реакция экзотермическая и протекает с выделением теплоты.

Пример 2.

Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



Вычислите энталпию образования этана, если известны энталпии образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (Приложение В).

Решение.***1-й способ.***

Энталпия реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta H_p^0 = 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 + 2\Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^0 - 3,5\Delta H_{\text{O}_2(\text{г})}^0 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^0$$

Выразим из последнего уравнения $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^0$ и получим:

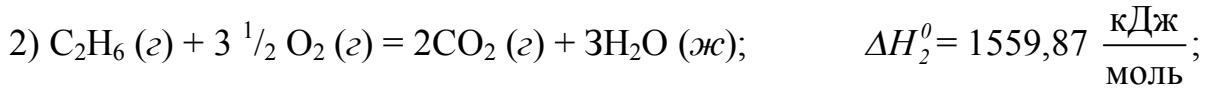
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^0 &= 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 + 2\Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^0 - 3,5\Delta H_{\text{O}_2(\text{г})}^0 - \Delta H_p^0 = \\ &= 3 \cdot (-285830) + 2 \cdot (-393510) - 3,5 \cdot 0 - (-1559940) = -84570 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

2-й способ.

Задачу можно также решить на основании закона Гесса. Нам нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (3) умножить на два, уравнение (4) — на три, а затем из суммы этих уравнений вычесть уравнение (2). В соответствии с выводом из закона Гесса, учитывая, что энталпии образования простых веществ условно приняты равными нулю:

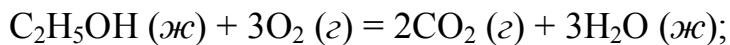
$$\begin{aligned} 2(\text{C(граф)} + \text{O}_2(\text{г})) + 3(\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г})) - (\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 3,5\text{O}_2(\text{г})) = \\ = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - (2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) \end{aligned}$$

В результате преобразований получаем искомое уравнение (1) и выражение для расчета энталпии реакции (1) как линейной комбинации энталпий 1-й, 2-й и 3-й реакций:

$$\Delta H_1^0 = 2\Delta H_3^0 + 3\Delta H_4^0 - \Delta H_2^0 = 2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Пример 3.

Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите энталпию реакции, если известно, что энталпия парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ равна 42,36 кДж/моль и известны теплоты образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$; $\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (Приложение В).

Решение.

Для определения ΔH_p^0 реакции необходимо знать энталпию образования $C_2H_5OH(ж)$. Последнюю находим из данных задачи:

$$C_2H_5OH(ж) = C_2H_5OH(г); \quad \Delta H_p^0 = 42,36 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_{C_2H_5OH(г)}^0 - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)}^0$$

$$\Delta H_{C_2H_5OH(г)}^0 = -235,31 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (\text{Приложение В})$$

$$\Delta H_{C_2H_5OH(ж)}^0 = \Delta H_{C_2H_5OH(г)}^0 - \Delta H_p^0 = -235,31 - 42,36 = -277,67 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Теперь вычисляем ΔH_p^0 реакции горения жидкого этилового спирта:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^0 &= 2\Delta H_{CO_2(г)}^0 + 3\Delta H_{H_2O(г)}^0 - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)}^0 - 3\Delta H_{O_2(г)}^0 = \\ &= 2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,84) - (-277,67) - 3 \cdot 0 = -1366,87 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

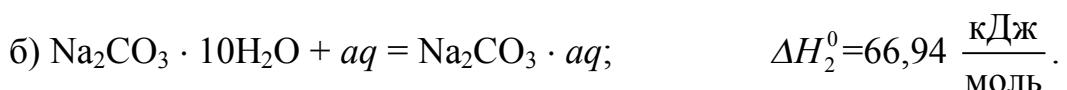
Реакция экзотермическая, т.к. $\Delta H_p^0 < 0$.

Пример 4.

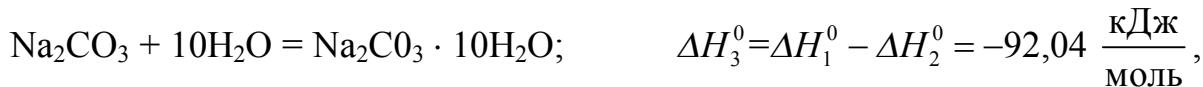
Растворение моля безводной соды Na_2CO_3 в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ поглощается 66,94 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации Na_2CO_3 (энталпию образования кристаллогидрата).

Решение.

Составляем термохимические уравнения соответствующих реакций:



Теперь, вычитая уравнение (б) из уравнения (а) (см. пример 2), получаем ответ:



т. е. при образовании $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделяется 92,04 кДж/моль теплоты.

Пример 5.

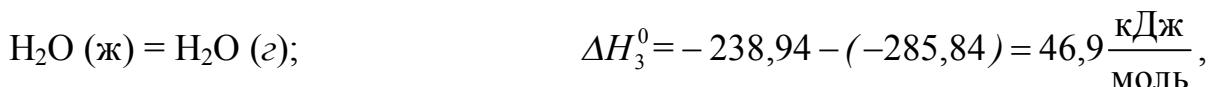
Зная энталпии образования воды и водяного пара (см. приложение В), вычислить энталпию испарения воды.

Решение.

Задача решается аналогично задачам в примерах 3 и 4:



Вычитая уравнение (б) из уравнения (а), получаем ответ:



т. е. для перевода моля воды в пар необходимо затратить 46,9 кДж/моль теплоты.

3.3. Задачи для самостоятельного решения

61. Рассчитать тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях. $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{k}) + \text{CO}(\text{г}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

62. Рассчитать тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{k}) + \text{CO}(\text{г}) \rightarrow 3\text{FeO}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{г})$;

63. Рассчитать тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях. $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$;

64. При сгорании этилового спирта образуется CO_2 и пары H_2O . Записать термохимическое уравнение реакции и рассчитать энталпию сгорания этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ при стандартных условиях.

65. Записать термохимическое уравнение реакции горения одного моля пропана $C_3H_8(g)$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ пропана в пересчете на нормальные условия?

66. Записать термохимическое уравнение восстановления монооксида олова (SnO) водородом. Определить энталпию реакции при стандартных условиях.

67. Записать термохимическое уравнение нейтрализации серной кислоты гидроксидом калия с образованием сульфата калия. Определить энталпию реакции при стандартных условиях.

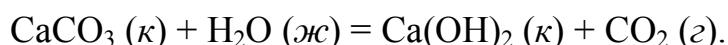
68. Записать термохимическое уравнение восстановления диоксида меди водородом с получением моноксида меди. Определить энталпию реакции при стандартных условиях.

69. Определить стандартную энталпию образования оксида железа (II), если энталпия реакции $2FeO(s) + 0,5O_2(g) = Fe_2O_3(s)$ равна: $\Delta H_p^0 = -292,46 \text{ кДж/моль}$

70. Определить стандартную энталпию образования ацетилена (C_2H_2), если энталпия реакции $C_2H_2(g) + 2,5O_2(g) = 2CO_2(g) + H_2O(g)$ равна: $\Delta H_p^0 = -1253,36 \text{ кДж/моль}$.

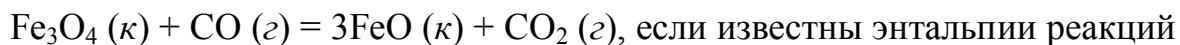
71. Определить стандартную энталпию образования Na_2O , если при взаимодействии его с водой выделяется теплота 148,89 кДж/моль ($\Delta H_p^0 = -148,89 \text{ кДж/моль}$).

72. Определить энталпию реакции:

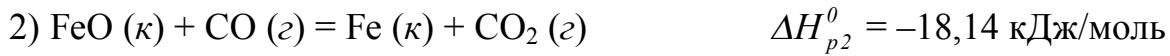


73. Определить стандартную энталпию образования гидроксида натрия, если при его нейтрализации соляной кислотой выделяется теплота 55,9 кДж/моль.

74. Определить энталпию реакции:



$$1) Fe_3O_4(s) + 4CO(g) = 3Fe(s) + 4CO_2(g) \quad \Delta H_{pI}^0 = -14,83 \text{ кДж/моль}$$



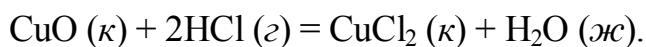
Какие из указанных реакций эндотермические?

75. Определить энталпию реакции $\text{S} (\kappa) + \text{O}_2 (\varrho) = \text{SO}_2 (\varrho)$, если известны энталпии реакций:



Какие из указанных реакций экзотермические?

76. Определить энталпию реакции:



Данная реакция является экзотермической или эндотермической?

77. Рассчитать теплоту сгорания одного литра этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{жс})$.

78. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\varrho)$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

79. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод $\text{CS}_2(\varrho)$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

80. Напишите термохимическое уравнение реакции образования двух литров метана $\text{CH}_4(\varrho)$ из оксида углерода $\text{CO}(\varrho)$ и водорода. Сколько теплоты выделится в результате этой реакции?

81. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод $\text{CS}_2 (\varrho)$ и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

82. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен $-3135,58 \text{ кДж/моль}$. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{жс})$.

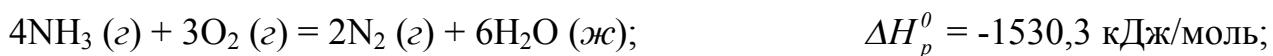
83. При взаимодействии трех молей оксида азота N_2O с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен $-877,8 \text{ кДж}$. Напи-

шите термохимическое уравнение этой реакции; вычислите теплоту образования N_2O (г).

84. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды иmonoоксид азота $\text{NO}(g)$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект в расчете на три литра $\text{NH}_3(g)$.

85. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж), если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,7 кДж теплоты.

86*. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



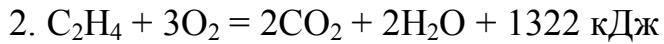
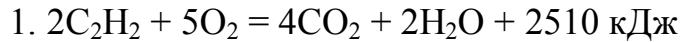
Вычислите энталпию образования $\text{NH}_3(g)$.

87*. Теплота растворения безводного хлорида стронция SrCl_2 равна – 47,7 кДж/моль, а теплота растворения кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна + 30,96 кДж/моль. Вычислите теплоту гидратации SrCl_2 .

88*. Теплоты растворения сульфата меди CuSO_4 и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны –66,11 кДж/моль и +11,72 кДж/моль. Вычислите теплоту гидратации CuSO_4 .

89*. В стандартных условиях энталпия сгорания моля белого фосфора равна (– 760,1 кДж/моль), а энталпия полного сгорания черного фосфора равна (– 722,1 кДж/моль). Чему равна энталпия превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

90*. Даны следующие термохимические уравнения:



(все реагенты и продукты находятся в газообразном состоянии)

Вычислите энталпию реакции гидрирования ацетилена с образованием этилена по реакции: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$

РАЗДЕЛ 4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИБСА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Теоретическая часть

4.1.1. Энтропия

Согласно принципу Бертло (1879) самопроизвольно могут протекать только те химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Причем, чем больше в результате реакции выделяется теплоты, тем большим средством обладают реагирующие вещества и тем прочнее продукты реакции. Оказалось, что это не совсем так. Самопроизвольно могут протекать, реакции, сопровождающиеся и поглощением теплоты. Кроме того, обратимость реакции также противоречит принципу Бертло. Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре идет в обратном направлении, т. е. с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению уменьшению энталпии с другой стороны, система стремится к беспорядку. Первая тенденция растет с понижением температуры, а вторая растет с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют **энтропией**.

Все химические реакции можно разделить на две большие группы: самоизвольные, т.е. протекающие без подвода энергии от внешнего источника и несамоизвольные, энергозависимые, для осуществления которых необходима постоянная энергетическая подпитка. Вопрос о направлении и условиях самопроизвольного протекания процесса решается в рамках второго начала термодинамики.

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы, называемая энтропией. При протекании в адиабатически изолирован-

ной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается.

Для самопроизвольного бесконечно малого процесса величина

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \quad (4.1)$$

Знак “>” стоит для необратимых процессов, знак “=” для обратимых изменений в системе. Равенство даёт критерий возможности протекания химической реакции. Самопроизвольно химическая реакция в закрытой системе может протекать только с ростом энтропии. Это утверждение носит общий характер и относится к любым необратимым процессам.

Энтропия (S), также как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), объем (V) и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S , U , H , V обладают аддитивными свойствами, т. е. при взаимодействии систем суммируются.

Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т. п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. п. – ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т. е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса. Энтропия выражается в Дж/моль·град.

Энтропия, как и внутренняя энергия, известна с точностью до постоянной интегрирования S_0 в уравнении

$$S = \int_0^T \frac{\Delta Q}{T} + S_0 \quad (4.2)$$

Значение этой постоянной может быть определено с помощью третьего закона термодинамики.

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при

T = 0 К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Если при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то в этом случае конкретное значение S_0 несущественно, и его можно условно принять равным 0 (*постулат Планка*). Однако, вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при 0 К системам.

4.1.2. Критерии направления процессов в закрытых системах

Реальные процессы протекают как правило в закрытых системах. Критерием направленности самопроизвольного процесса в таких системах является не знак изменения энтропии, а знак энергии Гиббса (ΔG). Эта величина определяется следующим образом:

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.3)$$

Величина $T\Delta S$ характеризует связанную энергию, ту часть энергии, которая рассеивается в окружающую среду. Следовательно энергия Гиббса характеризует ту часть энергии в соответствующих системах, которая может быть превращена в работу. Это функция состояния системы и ее абсолютное значение вычислению не поддается. Рассматриваются изменения этих функций.

Для изобарно-изотермической системы:

- 1) если $\Delta G=0$ ($G=G_{min}$) система находится в состоянии термодинамического равновесия.
- 2) если $\Delta G<0$ ($G \rightarrow G_{min}$), то процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении.
- 3) если $\Delta G>0$ ($G \rightarrow G_{max}$), то процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении.

Расчет изменения G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два основных из них.

1. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то изменение энергии Гиббса в химической реакции

$$\sum_i \alpha_i A_i = 0$$

равно

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p = \sum_j \alpha_j \Delta H_j - T \sum_j \alpha_j \Delta S_j \quad (4.4)$$

или при стандартных условиях:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0 = \sum_j \alpha_j \Delta H_j^0 - T \sum_j \alpha_j \Delta S_j^0, \quad (4.5)$$

где стехиометрические коэффициенты положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов.

2. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение стандартной энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta G_j^0 = \sum \alpha_j \Delta G_j^o \quad (4.6)$$

Из соотношений (4.4), (4.5) видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H_p > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S_p > 0$, но $|T \Delta S_p| > |\Delta H_p|$ и тогда $\Delta G_p < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H_p < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S_p < 0$ окажется, что $\Delta G_p > 0$.

При расчете энергии Гиббса химических реакций следует иметь ввиду, что значения энергий Гиббса для всех участников реакции необходимо брать из справочных таблиц или для всех участников реакции рассчитывать по формуле (4.4) во избежание ошибки.

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 100 кПа (стандартное состояние).

Стандартной энергией Гиббса образования вещества называется изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля данного соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях, проведенной в стандартных термодинамических условиях.

В приложении В даны стандартные значения энергии Гиббса ΔG_j^0 , стандартные абсолютные энтропии ΔS_j^0 некоторых веществ и стандартные энталпии образования ΔH_j^0 , значениями которых следует пользоваться при решении задач.

4.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Что имеет большую энтропию: 1 моль кристаллического вещества или 1 моль его паров при той же температуре? Рассчитать изменение энтропии при испарении 1 моля воды при стандартных условиях.

Решение.

Энтропия есть мера неупорядоченного состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. 1 моль газа имеет гораздо больший объем, чем 1 моль кристалла, и возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия моля паров вещества больше энтропии моля его кристаллов при одинаковой температуре.

1. Из приложения В находим энталпии образования жидкой и парообразной воды. Тогда изменение энталпии при испарении равно

$$\Delta H^0_{ucn} = \Delta H^0_{H_2O(nap)} - \Delta H^0_{H_2O(ж)} = (-241,83) - (-285,84) = 44,01 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тогда

$$\Delta S_{ucn} = \frac{\Delta H_{ucn}}{T_{ucn}} = \frac{44010}{373} = 118,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$$

2. Из приложения В находим стандартные энтропии образования жидкой и парообразной воды:

$$\Delta S^0_{ucn} = \Delta S^0_{H_2O(nap)} - \Delta S^0_{H_2O(ж)} = 188,5 - 70,1 = 118,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$$

Некоторое расхождение в полученных результатах связано с тем, что в разных справочниках приводятся значения термодинамических характеристик с различной погрешностью.

Пример 2.

Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Решение.

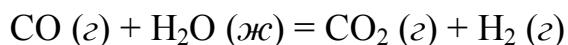
Для ответа на поставленный вопрос следует вычислить ΔG_p^0 прямой реакции. Значения ΔG_j^0 соответствующих веществ даны в приложении В. Зная, что ΔG_j^0 для простых веществ, находящихся в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, равны нулю, находим ΔG_p^0 процесса:

$$\Delta G_p^0 = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = + 170,63 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

То, что $\Delta G_p^0 > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298$ К и давлении равном 100 кПа.

Пример 3.

На основании стандартных теплот образование (Приложение В) и абсолютных стандартных энтропии веществ вычислите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению

**Решение.**

Изменение энталпии и энтропии при протекании реакции находим из уравнения (4.5):

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0 = \sum_j \alpha_j \Delta H_j^0 - T \sum_j \alpha_j \Delta S_j^0$$

$$\Delta H_p^0 = \sum_j \alpha_j \Delta H_j^0 = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_p^0 = \sum_j \alpha_j \Delta S_j^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) =$$

$$= +76,39 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} = 0,07639 \frac{\text{кДж}}{\text{мольК}}$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0 = 2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Пример 4.

Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S_p = 0,1387 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение.

Вычисляем ΔG_p^0 реакции:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = + 55,28 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Так как $\Delta G_p^0 > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

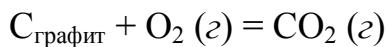
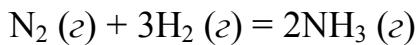
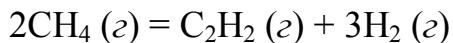
Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\begin{aligned}\Delta H_p^0 &= T \Delta S_p^0 \\ T &= \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}\end{aligned}$$

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

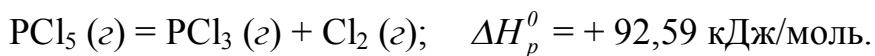
4.3. Задачи для самостоятельного решения

91. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Объясните, почему в этих реакциях $\Delta S_p^0 > 0; < 0; \cong 0$?

92. Вычислите при какой температуре начнётся диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



93. Определите при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



94. На основании стандартных энталпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

95. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению $H_2 (g) + S_{\text{ромб}} = H_2S (g)$; $\Delta H_p^0 = -20,15 \text{ кДж/моль}$. Исходя из значений ΔS_j^0 соответствующих веществ определите ΔS_p^0 и ΔG_p^0 для этой реакции.

96. На основании стандартных энталпий образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению $CO (g) + 3H_2 (g) = CH_4 (g) + H_2O (g)$
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

97. Какие из карбонатов: $BeCO_3$, $CaCO_3$ или $BaCO_3$ можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция наиболее вероятна? Вывод сделайте, вычислив ΔG_p^0 реакций.

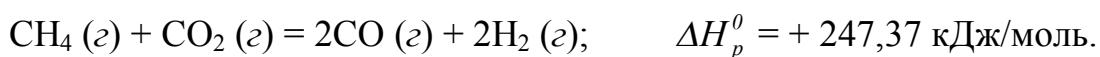
98. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчете можно исходить из стандартных ΔS_j^0 соответствующих газов, так как ΔS_j^0 с изменением температуры изменяется не-значительно. Чем можно объяснить отрицательные значения ΔS_p^0 ?

99. На основании стандартных энталпий образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению $CO_2 (g) + 4H_2 (g) = CH_4 (g) + 2H_2O (ж)$

100. Определите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению.
 $4NH_3 (g) + 5O_2 (g) = 4NO (g) + 6H_2O (g)$

Вычисления сделайте на основании стандартных энталпий образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

101. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению



При какой температуре начнется эта реакция?

102. При какой температуре наступит равновесие системы



103. Исходя из значений стандартных энталпий образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG_p^θ реакции, протекающей по уравнению $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl (к)}$

Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

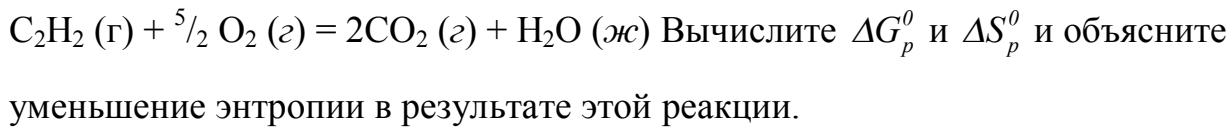
104. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе $2\text{NO (г)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$? Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_p^θ реакции.

105. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция, протекающая по уравнению

$\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (ж)}$; $\Delta H_p^\theta = -2,85 \text{ кДж/моль.}$ Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_p^θ этой реакции.

106. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Вычислите ΔS^θ для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

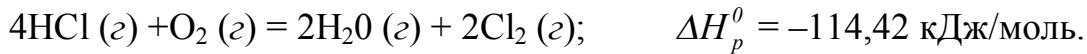
107. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению



108. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}).$ Вычислите ΔG_p^θ и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_p^θ в этом процессе?

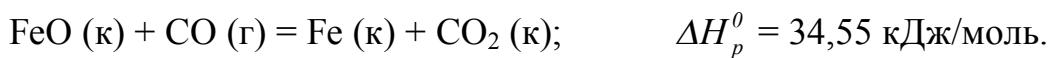
109. При какой температуре наступит равновесие системы:



Что является более сильным окислителем: хлор или кислород в этой системе и при каких температурах?

110. Энталпии образования ΔH_j^θ оксида и диоксида азота соответственно равны 90,37 кДж/моль и 33,85 кДж/моль. Определите ΔS_p^θ и ΔG_p^θ для реакций получения NO и NO₂ из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях?

111. Определить, при какой температуре начнется реакция восстановления FeO, протекающая по уравнению



112. Рассчитать, при какой температуре происходит восстановление оксидов олова (II) и (IV) моноксидом углерода.

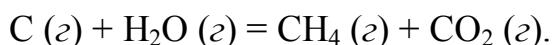
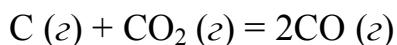
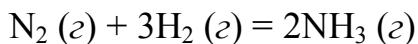
113. Реакция горения углерода протекает по уравнению



114. При каких температурах происходит термическое разложение карбонатов кальция и магния? Какой карбонат, кальция или магния, разлагается при более низкой температуре? Ответ подтвердите термодинамическими расчётыами.

115. Рассчитать, при какой температуре происходит восстановление оксида марганца (II) моноксидом углерода.

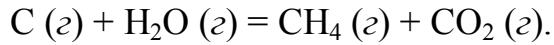
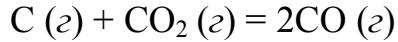
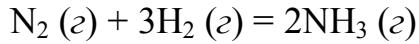
116*. Определить температурный интервал самопроизвольного протекания реакций:



117*. Известно наличие диагонального сходства между элементами. К какой из гидроксидов (лития или магния) подвергается разложению при более низкой температуре? Ответ подтвердите термодинамическими расчётыами.

118*. Возможно ли восстановление хрома из оксида хрома (III); свинца из оксида свинца (II) водородом? Ответ подтвердите термодинамическими расчётыами.

119*. Вычислите ΔS_p^θ и ΔG_p^θ реакций:



120*. Вычислите $\Delta S_{\phi.n.}^\theta$ и $\Delta G_{\phi.n.}^\theta$ процессов фазового перехода при плавлении льда и кипении воды.

РАЗДЕЛ 5. РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

5.1. Теоретическая часть

5.1.1. Степень полноты химической реакции

Для обобщенного описания изменения химического состава системы при протекании химических реакций используем понятие степени полноты реакции X . Величина X экстенсивная, измеряемая в молях. Степень полноты для одной реакции определяется по следующей формуле:

$$X = \frac{N_j - N_j^0}{\alpha_j} \quad (5.1)$$

где N_{0j}, N_j - начальное и конечное число молей химического вещества.

Тогда для конечного числа молей химического вещества A_j :

$$N_j = N_j^0 - \alpha_j X \quad (5.2)$$

если в системе протекает одна реакция.

Величину

$$\xi = \frac{X}{V} = \frac{N_j - N_{0j}}{\alpha_j} \cdot \frac{1}{V} \quad (5.3)$$

называют интенсивной степенью полноты реакции. Ее можно определить через молярные концентрации C_j и C_{0j} :

$$\xi = \frac{C_j - C_{0j}}{\alpha_j} \quad (5.4)$$

5.1.2. Признаки равновесия

Стехиометрическое уравнение газофазной реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях можно записать следующим образом:

$$\sum_i \alpha_j A_j = 0$$

В течение некоторого времени начальные концентрации веществ будут меняться за счет протекания прямой реакции. По мере накопления продуктов будет возрастать скорость обратной реакции, до тех пор, пока обе эти скорости не станут равными и установится равновесие.

Под химическим равновесием понимают неизменное во времени состояние системы, содержащей исходные вещества и продукты реакции, рассматриваемое при постоянных давлении, объеме и температуре. Выделяют следующие признаки равновесия:

1. При неизменных внешних условиях состав системы сохраняется сколь угодно долго.
2. К состоянию равновесия система может прийти как при протекании прямой, так и обратной реакций.
3. При любом внешнем воздействии система приходит к новому состоянию равновесия.

Истинное химическое равновесие является динамическим, так как скорости прямой и обратной реакций не равны нулю, а нулю равна наблюдаемая скорость процесса.

Химическая реакция может быть обратимой и необратимой. В необратимых реакциях теоретический выход продукта равен единице, так как реагенты, взятые в стехиометрических количествах полностью превращаются в продукты (труднорастворимые вещества, выпадающие в осадок; газ, удаляемый из сферы реакции; малодиссоциирующее вещество).

Запишем условие равновесия гомогенной химической системы при постоянных давлении и объеме:

$$\sum_j \mu_j \alpha_j = 0, \quad (5.5)$$

где μ_j - химический потенциал j -го вещества, кДж/моль.

Для того, чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T .

Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Тогда химический потенциал каждого из участников реакции с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона можно записать как

$$\mu_j(p, T) = \mu_j^o(T) + RT \ln p_j \quad (5.7)$$

Энергия Гиббса реакции (5.2) равна:

$$\begin{aligned} \Delta G_p &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_B^o - b\mu_A^o + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta G_p^o + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Выражение (5.8) было выведено Вант-Гоффом (1886 г.) и называется уравнением изотермы реакции.

В этом уравнении $\Delta G_p^o = (c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_B^o - b\mu_A^o)$ – стандартная энергия Гиббса реакции, т.е. энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 100 кПа, а p_j – относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta G_p = 0$, и

$$\Delta G_p^o = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right], \quad (5.9)$$

Под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть **константой равновесия** химической реакции

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right] = \exp \left(-\frac{\Delta G_p^\theta}{RT} \right) \quad (5.10)$$

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления (5.4), в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например, мольную долю, x , или молярность, c . В этом случае для реакции (5.1)

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right] \quad \text{и} \quad K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] \quad (5.11)$$

Взаимосвязь между K_p , K_x и K_c устанавливается с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа (уравнения Менделеева-Клапейрона):

$$p_j = x_j P \quad \text{и} \quad p_j = \frac{n_j RT}{V} = c_j RT \quad (\text{при } V = \text{const}), \quad (5.12)$$

где P – суммарное давление газа в системе. Подставляя выражения для парциальных давлений, получаем

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right] = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right] P^{\sum \alpha_j} = K_x P^{\sum \alpha_j} \quad (5.13)$$

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right] = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] (RT)^{\sum \alpha_j} = K_c (RT)^{\sum \alpha_j}, \quad (5.14)$$

где p_j , x_j – парциальное давление или мольная доля j -го вещества в смеси, P – общее давление, а $\sum \alpha_j$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов реакции (5.6).

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, летучести или активности, носят название **закона действующих масс**.

Если химические реакции протекают при $T = const$, то для расчета выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при этой температуре. В этом случае задача расчета равновесий сводится к решению системы уравнений различной сложности.

Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса систем при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде.

При этом не обязательно указывать, какие конкретно химические реакции протекают в системе, достаточно указать элементный состав системы и перечислить все возможные составляющие вещества, образующиеся из этих элементов. Так как такая возможность появилась не очень давно, подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при решении задачи равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных).

Одним из основных способов расчета равновесного состава химических систем является использование уравнений закона действующих масс. Если в системе протекает несколько реакций, то записывается линейно-независимая система уравнений. Все концентрации или парциальные давления участников реакции выражаются через степени полноты протекающих реакций. В этом случае число уравнений равно числу переменных. Расчеты равновесного состава при одновременном протекании нескольких реакций часто приводят к громоздким выражениям и полученные уравнения решаются только численными методами.

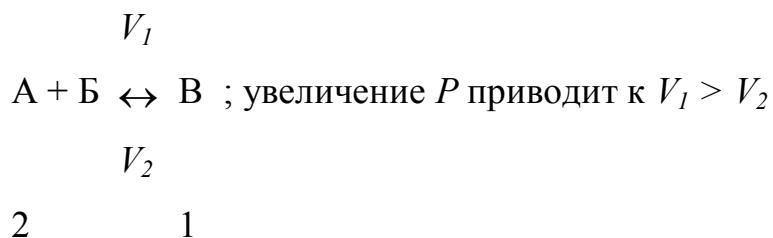
Подводя итоги сказанного выше о расчетах равновесного состава в различных системах, следует отметить, что одним из этапов расчетов является оп-

ределение численного значения константы равновесия по известным величинам стандартных термодинамических функций.

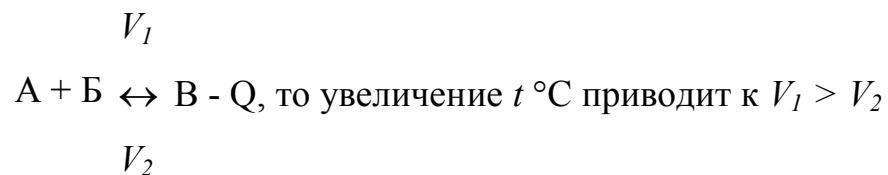
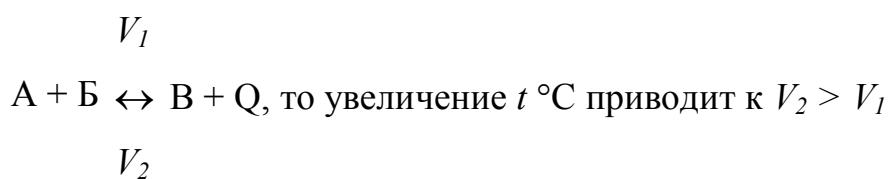
5.1.3. Принцип Ле Шателье - Брауна

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать воздействие извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усиливается то из направлений процесса, протекание которого ослабляет произведенное воздействие.

Давление. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие реакции в направлении, ведущем к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул газообразных веществ).



Температура. Увеличение температуры смещает положение равновесия в направлении эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты)



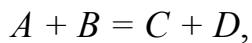
Концентрация. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в направлении прямой реакции. Увеличение концентраций исходных веществ $[A]$ или $[B]$ или $[A]$ и $[B]$: $V_1 > V_2$.

Каталлизаторы не влияют на положение равновесия.

5.2. Примеры решения задач

Пример 1.

В системе, состоящей из газообразных веществ протекает реакция:



в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова (в данном случае равна 2). Для реакций такого типа $K_p = K_x = K_c$. В начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты: $a=2$ моль реагента A и $b=2$ моль реагента B . Константа равновесия $K_p=1,5$.

Решение

Составим расчетную схему:

вещества	A	B	C	D	Σ
в начальный момент: N_j^0	a	b	0	0	$a + b$
в состоянии равновесия: N_j	$a-X$	$b-X$	$0+X$	$0+X$	$a + b$
мольные доли реагентов: x_j	$\frac{a-X}{a+b}$	$\frac{b-X}{a+b}$	$\frac{X}{a+b}$	$\frac{X}{a+b}$	1
парциальные давления реагентов: p_j	$\frac{a-X}{a+b}P$	$\frac{b-X}{a+b}P$	$\frac{X}{a+b}P$	$\frac{X}{a+b}P$	P

где P – суммарное давление, X – равновесная степень полноты реакции.

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \frac{X^2}{(a-X)(b-X)}$$

Решая полученное квадратичное уравнение, определяем физически корректное значение X , а значит, и равновесный состав смеси. Очевидно, что в рассматриваемом случае выход продукта не зависит от давления.

$$(1 - K_p)X^2 + K_p(a + b)X - K_pab = 0$$

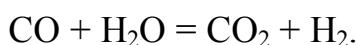
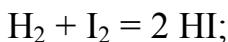
После подстановки значений a , b и K_p в уравнение получим:

$$-0,5X^2 + 6X - 6 = 0$$

В результате решения получим: $X=1,1$ моль.

Тогда в системе в состоянии равновесия присутствует: 0,9 моль вещества A ; 0,9 моль вещества B ; 1,1 моль вещества C ; 1,1 моль вещества D .

По указанной схеме можно рассматривать например следующие реакции:



Можно показать, что для любого типа реакций справедлив вывод: максимальный выход продукта реакции достигается тогда, когда исходные вещества смешаны в эквивалентных количествах.

Пример 2.

В химической газофазной системе протекает реакция: $A + B \rightleftharpoons C$, для которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна (в данном случае $1 - 2 = -1$). В начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты: $a=2$ моль реагента A и $b=2$ моль реагента B . Константа равновесия $K_p=1,5$ $P=1$ атм.

Решение.

Составим схему расчета:

Обозначим через X равновесную степень полноты реакции. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только исходные реагенты, то:

Вещество	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Σ
в начальный момент: N_j^0	<i>a</i>	<i>b</i>	0	$a + b$
в состоянии равновесия: N_j	$a - X$	$b - X$	X	$a + b - X$
мольные доли реагентов: x_j	$\frac{a - X}{a + b - X}$	$\frac{b - X}{a + b - X}$	$\frac{X}{a + b - X}$	1
парциальные давления реагентов: p_j	$\frac{a - X}{a + b - X} P$	$\frac{b - X}{a + b - X} P$	$\frac{X}{a + b - X} P$	P

где P – суммарное давление, X – равновесная степень полноты реакции.

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{p_C}{p_A p_B} = \frac{X(a+b-X)}{(a-X)(b-X)P}$$

Подставляя значения в полученное уравнение и решая его относительно X находим равновесный состав системы.

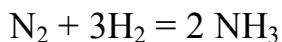
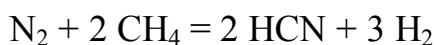
$$-0,5X^2 + 10X - 6 = 0.$$

Откуда $X=0,62$ моль.

Тогда в равновесной системе присутствует по 0,48 моль веществ *A* и *B*, и 0,62 моль вещества *C*.

При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления P . Чем больше будет P , тем больше значение X . Полученный результат согласуется с правилом Ле Шателье – Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.

По заданной схеме можно рассматривать следующие реакции:



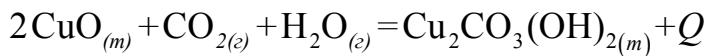
Первая реакция сопровождается увеличением, а вторая – уменьшением количества молей газообразных веществ, т.е. уменьшением объема. Поэтому

при увеличении давления в первом случае выход продуктов реакции должен уменьшиться, а во втором – возрасти.

Введение в систему инертного газа при $P=\text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления. В случае реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных веществ, это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Если же реакция сопровождается увеличением количества молей газообразных веществ, то добавка инертного газа приведет к сдвигу химического равновесия в сторону продуктов реакции.

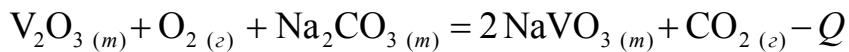
5.3. Задачи для самостоятельного решения

121. Каким образом смеется равновесие реакции



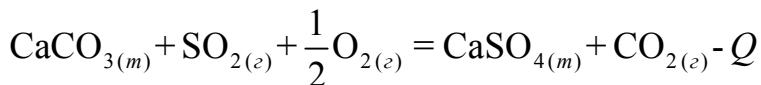
при повышении температуры, при дополнительном введении $\text{CO}_{2(e)}$, при дополнительном введении $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{2(m)}$, при понижении давления?

122. Каким образом смеется равновесие реакции



при повышении температуры, при дополнительном введении $\text{CO}_{2(e)}$, при дополнительном введении $\text{O}_{2(e)}$, при повышении давления?

123. Каким образом смеется равновесие реакции



при повышении температуры, при дополнительном введении $\text{CO}_{2(e)}$, при дополнительном введении $\text{O}_{2(e)}$, при понижении давления?

124. Каким образом смеется равновесие реакции



при повышении температуры, при дополнительном введении $\text{CO}_{2(e)}$, при повышении давления?

125. В гомогенной системе $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ равновесные концентрации веществ составили $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,4$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Исходная концентрация: $[\text{NO}_2]_0 = 0$. Чему равна исходная концентрация кислорода (моль/л)?

126. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO}_{(e)} + \text{H}_2\text{O}_{(e)} = \text{CO}_{2(e)} + \text{H}_{2(e)}$, если равновесные концентрации реагирующих веществ $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л.

127. Равновесие гомогенной системы $4\text{HCl}_{(e)} + \text{O}_{2(e)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(e)} + 2\text{Cl}_{2(e)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}] = 0,20$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлористого водорода и кислорода.

128. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C}_{(m)} + \text{H}_2\text{O}_{(e)} = \text{CO}_{(e)} + \text{H}_{2(e)}$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

129. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы: $\text{CO}_{2(e)} + \text{C}_{(m)} = 2\text{CO}_{(e)}$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO, если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO?

130. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $\text{N}_{2(e)} + 3\text{H}_{2(e)} = 2\text{NH}_{3(e)}$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_{2(e)} + \text{O}_{2(e)} = 2\text{NO}_{(e)}$? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

131. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе $2\text{NO}_{(e)} + \text{Cl}_{2(e)} = 2\text{NOCl}_{(e)}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO.

132. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе $2\text{NO}_{(e)} + \text{Cl}_{2(e)} = 2\text{NOCl}_{(e)}$ составляют соответственно 0,8 и 0,4 моль/л. Вычис-

лите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 30 % NO.

133. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} = 2\text{CO} \text{ (g)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} + Q$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода?

134. Константа равновесия гомогенной системы

$\text{CO} \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации $[\text{CO}] = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,40$ моль/л.

135. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3\text{H}_2 \text{ (g)} = 2\text{NH}_3 \text{ (g)}$ при температуре 400°C равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации азота.

136. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы

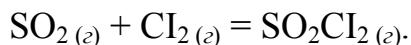
$2\text{NO} \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2\text{NO}_2 \text{ (g)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O₂.

137. В системе $A + B = C$, $\Delta H_p^0 < 0$, где A, B и C — газы, установилось равновесие. Какое влияние на равновесное количество вещества C в единице объема системы окажут: а) увеличение давления; б) увеличение количества вещества A в системе; в) повышение температуры?

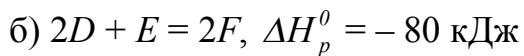
138. Реакция протекает по уравнению:

$2\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2\text{SO}_3 \text{ (ж)}, \Delta H_p^0 = -284,2 \text{ кДж}$. Изменением каких параметров можно добиться смещения равновесия в сторону образования оксида серы (VI)?

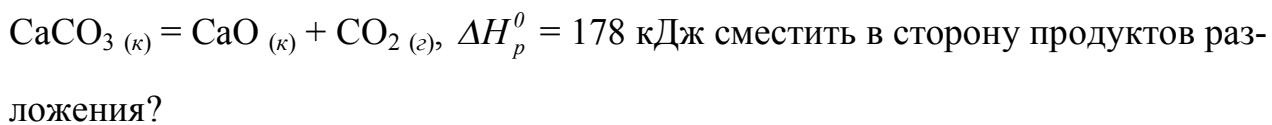
139. Как повлияет увеличение давления на равновесие в системе:



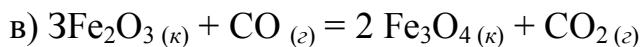
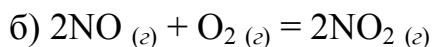
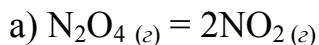
140. Как повлияет уменьшение температуры на равновесие в следующих системах:



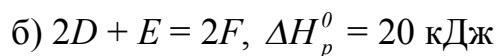
141. Как надо изменить температуру и давление (увеличить или уменьшить), чтобы равновесие в реакции разложения карбоната кальция



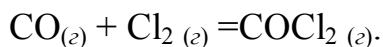
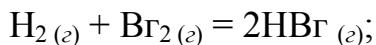
142. Как повлияет уменьшение давления на равновесие в реакциях:



143. Как повлияет уменьшение температуры на равновесие в следующих системах:

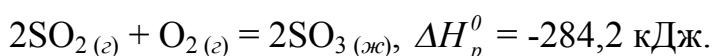


144. Как повлияет увеличение давления на равновесие реакций:



145. Как повлияет уменьшение давления на равновесие в следующих системах (все вещества газы): а) $A + B = 2C;$ б) $D + E = 3F.$

146*. Реакция протекает по уравнению:



Изменением каких параметров можно добиться смещения равновесия в сторону образования оксида серы (IV)?

147*. В системе протекает реакция: $\text{S}(\kappa) + \text{O}_2(\varepsilon) = \text{SO}_2(\varepsilon).$ Определить равновесный состав системы при температуре 500 К, если до реакции в системе присутствовало 1 моль S и 2 моль O₂.

148*. В системе протекает реакция: $\text{CO}(\varepsilon) + 0,5\text{O}_2(\varepsilon) = \text{CO}_2(\varepsilon).$ Определить равновесный состав системы при температуре 1000 К, если до реакции в системе присутствовало 0,5 моль CO и 2 моль O₂.

149*. В системе протекает реакция: $\text{N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2\text{NO} \text{ (g)}$.

Определить равновесный состав системы при температуре 500 К, если до реакции в системе присутствовало 2 моль N_2 и 2 моль O_2 .

150*. В системе протекает реакция: $\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} = 2\text{CO} \text{ (g)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)}$.

Определить равновесный состав системы при температуре 500 К, если до реакции в системе присутствовало 2 моль N_2 и 2 моль O_2 .

РАЗДЕЛ 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

6.1. Теоретическая часть

6.1.1. Скорость химической реакции

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций.

Предметом изучения химической кинетики являются закономерности протекания химических процессов во времени. Химическая кинетика позволяет рассчитывать время достижения заданной степени превращения исходных веществ в процессах и минимизировать это время за счет оптимального варьирования факторов, влияющих на скорость реакции. Методы химической кинетики в сочетании с методами термодинамики позволяют оптимизировать химико-технологические процессы.

Под химической реакцией понимается превращение, в результате которого изменяются состав, структура или заряд частиц, при неизменности природы атомов. Некоторые из химических реакций протекают в соответствии с уравнением, т.е. в результате прямого перехода веществ-реагентов в вещества-продукты, без промежуточного образования каких-либо веществ, отличных и от реагентов, и от продуктов. Такие реакции называют **простыми**, а в случае газофазных реакций – **элементарными**.

Другие же химические уравнения отражают лишь природу реагентов и продуктов, переход между которыми происходит в результате ряда простых ре-

акций. В этом случае принято говорить не о реакции, а о химическом процессе – изменении во времени химического состава и концентраций компонентов термодинамически неравновесной смеси при ее движении к равновесному состоянию. Совокупность простых реакций, происходящих в ходе химического процесса, называют его ***механизмом***.

По фазовому составу химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные. ***Гомогенные*** реакции протекают в одной фазе, а ***гетерогенные***, как правило на границе раздела двух фаз. Реакция называется ***гомофазной***, если компоненты, находятся в одной фазе. Если компоненты находятся в разных фазах – ***гетерофазной***. Реакции подразделяются на двусторонние (протекающие одновременно в обоих направлениях) и односторонние (протекающие только в одном направлении).

Скорость химической реакции характеризует интенсивность протекания процесса.

Скорость гомогенной химической реакции – количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени. Измеряется в моль/(м³ с).

Математически для реакции вида:

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j A_j = 0,$$

где A_j – вещества участники реакции;

α_j – стехиометрические коэффициенты ($\alpha_j > 0$ для продуктов реакции; $\alpha_j < 0$ – для исходных реагентов).

При постоянном объеме системы скорость реакции определяется выражением:

$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\alpha_j} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial \tau}, \quad (6.1)$$

где N_j – количество вещества реагента, моль;

τ – время, с;

V – объем реакционной системы, м³.

Среднюю скорость реакции можно определить по уравнению:

$$W_{cp} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\alpha_j} \cdot \frac{\Delta N_j}{\Delta \tau}, \quad (6.2)$$

С учетом определения молярной концентрации реагента, ($C_j = \frac{N_j}{V}$) уравнение можно записать следующим образом:

$$W = \frac{1}{\alpha_j} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial \tau}. \quad (6.3)$$

Как для исходных реагентов, так и для продуктов реакции скорость $W > 0$.

С учетом определения степени полноты реакции (раздел 5):

$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{\partial \xi}{\partial \tau}. \quad (6.4)$$

Скорость гетерогенной реакции – количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени. Измеряется в моль/(м² с).

$$W = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\alpha_j} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial \tau} = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial X}{\partial \tau}, \quad (6.5)$$

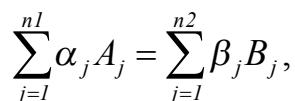
где S – площадь реакционной поверхности, м².

Скорость реакции определяется многими факторами: природой реагентов, концентрацией, температурой и наличием катализатора.

6.1.2. Закон действующих масс

При постоянной температуре скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Запишем химическую реакцию в общем виде:



где α_j и β_j – стехиометрические коэффициенты, соответственно, исходных веществ A_j и продуктов B_j .

Закон действующих масс математически записывается следующим образом:

$$W_{np} = k_{np} \prod_{j=1}^{n_1} C_{A_j}^{\alpha_j} \quad (6.6)$$

$$W_{o\bar{b}p} = k_{o\bar{b}p} \prod_{j=1}^{n_2} C_{B_j}^{\beta_j} \quad (6.7)$$

Общая скорость для двусторонней реакции определяется уравнением:

$$W = W_{np} - W_{o\bar{b}p} = k_{np} \prod_{j=1}^{n_1} C_{A_j}^{\alpha_j} - k_{o\bar{b}p} \prod_{j=1}^{n_2} C_{B_j}^{\beta_j} \quad (6.8)$$

k_{np} – константа скорости прямой реакции;

$k_{o\bar{b}p}$ – константа скорости обратной реакции;

n_1 – количество веществ в левой части уравнения реакции;

n_2 – количество веществ в правой части уравнения реакции.

Уравнения, связывающие переменные *время и концентрация*, называются кинетическими, а графики изменения концентраций со временем – кинетическими кривыми.

Размерность кинетических констант определяется частными кинетическими порядками реакции по реагентам.

Частным кинетическим порядком реакции по j -му компоненту называется показатель степени при концентрации этого компонента в уравнении закона действующих масс.

В случае элементарной химической реакции он совпадает со стехиометрическим коэффициентом, в случае сложной реакции определяется экспериментально.

Общим кинетическим порядком реакции называется сумма частных порядков.

Связь между стехиометрическими коэффициентами сложной реакции и ее частным и общим порядками в общем случае не существует. Порядок определяется только механизмом процесса.

6.1.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Температура оказывает на скорость реакции значительное влияние. Присутствующая в уравнении закона действующих масс кинетическая константа является функцией температуры. Существует два вида зависимости кинетической константы от температуры: правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

В области небольших температур для гомогенных и большинства гетерогенных реакций справедливо **правило Вант-Гоффа**:

При постоянных концентрациях реагирующих веществ с ростом температуры на 10 °C (10 K) скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\frac{W(T_2)}{W(T_1)} = \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (6.9)$$

где γ - температурный коэффициент реакции.

Более строго зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6.10)$$

или:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.11)$$

Используя уравнение (6.10) удобно определять значения E_a и k_0 по экспериментальным данным. Для этого строят график в координатах: $\frac{1}{T} - \ln k$. (рис. 6.1).

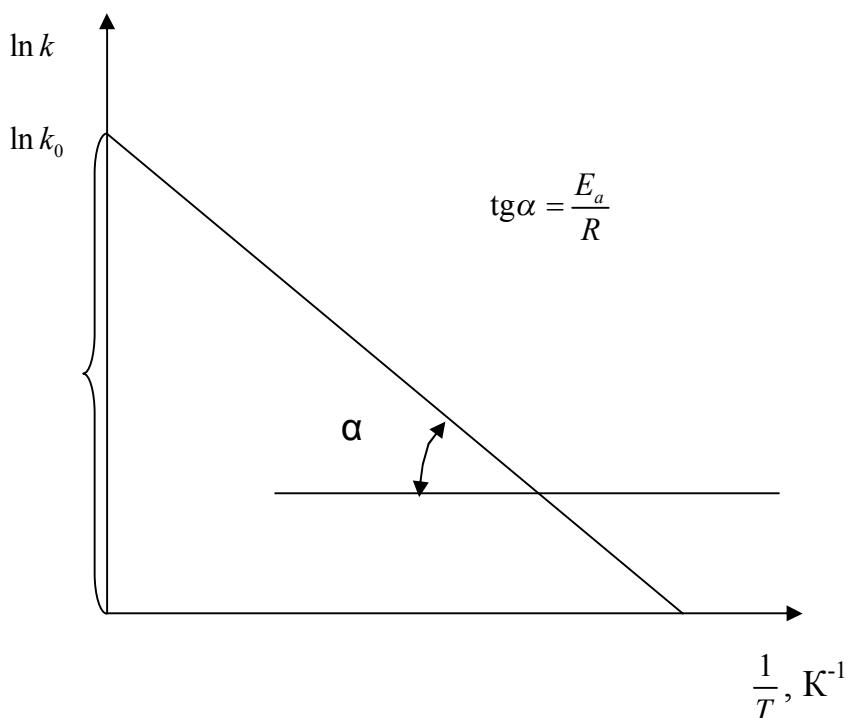


Рис. 6.1. Графическое определение энергии активации

Аррениус интерпретировал молекулярно-физическую природу экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры. Энергией активации (E_a) Аррениус назвал ту избыточную по сравнению со средней энергией, которой должны обладать частицы реагентов для того, чтобы их столкновение сопровождалось химической реакцией. По сути дела, Аррениус выявил вторую фундаментальную основу кинетики – **закон распределения частиц по скоростям и энергиям**.

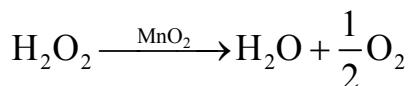
Скорость реакции пропорциональна не общим концентрациям частиц, а концентрациям частиц с энергией, большей некоторого порогового значения, называемого энергией активации.

Различают энергию активации прямой и обратной реакций.

6.1.4. Влияние катализатора на скорость реакции

Катализаторами называются вещества, способные увеличивать скорость взаимодействия веществ, не расходуясь при этом. Теория катализа объясняет механизм действия катализаторов их участием в одной из промежуточных стадий реакции. Катализаторы уменьшают энергию активации реакции.

Примером гетерогенного катализа является, например, влияние диоксида марганца на скорость разложения пероксида водорода.



Важную роль в жизни всего живого играют биологические катализаторы или ферменты (обычно белковые молекулы), которые ускоряют многие реакции, протекающие в клетке в десятки тысяч раз.

Наряду с катализаторами, увеличивающими скорость реакции существуют и **ингибиторы**, замедляющие скорость реакции. Механизм действия ингибиторов аналогичен механизму катализаторов – участие в одной из промежуточных стадий процесса. Следствием этого является снижение активных молекул реагента, способных полноценно участвовать в процессе. К примеру атомы многих тяжелых металлов, таких как ртуть в организме человека реагируют с молекулами белка, ингибируя тем самым многие жизненно важные химические процессы.

При гетерогенном катализе возможно появление посторонних веществ, загрязняющих поверхность катализатора, препятствуя его полноценной работе. Их называют каталитическими ядами.

6.1.5. Реакции 1-го, 2-го, 3-го порядков.

Простые химические реакции имеют строго целочисленный порядок, который может быть только 1-м, 2-м или 3-м (моно-, би- и тримолекулярные реакции). Все опытные наблюдения, в которых не выполняется целочисленный порядок, относятся к сложным реакциям, складывающимся из нескольких простых.

Интегрирование соответствующих кинетических уравнений проводится в общем виде без привязки к конкретной реакции, принимая для упрощения концентрации исходных реагентов одинаковыми. Более сложные случаи студенты могут рассмотреть самостоятельно. Интегральные, дифференциальные кинетические уравнения реакций, а также время полупревращения сведены в таблицу 6.1.

Приведенная таблица позволяет анализировать экспериментальные данные и определять по ним порядок реакции.

Таблица 6.1

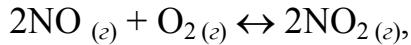
Кинетические характеристики реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков.

Порядок реакции (общий)	Дифференциальное уравнение $W = W(C, T)$	Интегральное уравнение $C = C(\tau, T)$, выражение для кинетической константы k , размерность кинетической константы, [k]	Степень превращения $\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$ ($\alpha = 0,5$ $C = 0,5C_0$)
0	$-\frac{dC}{d\tau} = k$	$C = C_0 - k\tau$, $k = \frac{C_0 - C}{\tau}$, $[k] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3\text{С}}$	$\alpha = \frac{k\tau}{C_0}$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$-\frac{dC}{d\tau} = kC$	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$, $k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$, $[k] = \text{с}^{-1}$	$\alpha = 1 - e^{-k\tau}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$
2	$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$, $k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$, $[k] = \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$	$\alpha = \frac{k\tau C_0}{k\tau C_0 + 1}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
3	$-\frac{dC}{d\tau} = kC^3$	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau$, $k = \frac{1}{2\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 C^2}$, $[k] = \frac{\left(\text{М}^3 \right)^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}}$	$k = \frac{1}{2\tau} \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2 C_0^2}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$

6.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



- если: а) объем газовой смеси уменьшить в три раза;
 б) концентрацию NO уменьшить в 2 раза, а концентрацию NO₂ увеличить в три раза;
 в) концентрацию O₂ увеличить в 2 раза, а концентрацию NO₂ увеличить в 5 раз.

Решение

а) В соответствии с законом действующих масс, скорости прямой и обратной реакций зависят от концентраций веществ следующим образом:

$$W_{1np} = k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = k_{np} \left(\frac{N_{NO}}{V} \right)^2 \frac{N_{O_2}}{V} = \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}$$

$$W_{1obp} = k_{obp} C_{NO_2}^2 = k_{obp} \left(\frac{N_{NO_2}}{V} \right)^2 = k_{obp} \frac{N_{NO_2}^2}{V^2},$$

где V – общий объем газовой смеси, м³.

При уменьшении общего объема газовой смеси в три раза закон действующих масс для новых условий имеет вид:

$$W_{2np} = k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = k_{np} \left(\frac{N_{NO}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 \frac{N_{O_2}}{\frac{1}{3}V} = k_{np} \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{\left(\frac{1}{3}V\right)^3} = k_{np} \frac{27N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}$$

$$W_{2obp} = k_{obp} C_{NO_2}^2 = k_{obp} \left(\frac{N_{NO_2}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 = k_{obp} \frac{N_{NO_2}^2}{\left(\frac{1}{3}V\right)^2} = k_{obp} \frac{9N_{NO_2}^2}{V^2}$$

Тогда:

$$\frac{W_{2np}}{W_{1np}} = \frac{k_{np} \frac{27N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}}{k_{np} \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}} = 27$$

$$\frac{W_{2obp}}{W_{1obp}} = \frac{k_{obp} \frac{9N_{NO_2}^2}{V^2}}{k_{obp} \frac{N_{NO_2}^2}{V^2}} = 9$$

Скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

б) При уменьшении концентрации NO в 2 раза, и увеличении концентрации NO₂ в три раза закон действующих масс для прямой и обратной реакций примет следующий вид:

$$W_{2np} = k_{np} \left(\frac{1}{2} C_{NO} \right)^2 C_{O_2} = \frac{1}{4} k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = 0,25 W_{1np}$$

$$W_{2obp} = k_{obp} \left(3 C_{NO_2} \right)^2 = 9 k_{obp} C_{NO_2}^2 = 9 W_{1obp},$$

Скорость прямой реакции уменьшится в 4 раза, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

в) При увеличении концентрации O₂ в 2 раза, а концентрации NO₂ в 5 раз закон действующих масс для прямой и обратной реакций примет следующий вид:

$$W_{2np} = k_{np} C_{NO}^2 2 C_{O_2} = 2 k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = 2 W_{1np}$$

$$W_{2obp} = k_{obp} \left(3 C_{NO_2} \right)^2 = 9 k_{obp} C_{NO_2}^2 = 9 W_{1obp},$$

Скорость прямой реакции уменьшится в 4 раза, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

Пример 2.

Как изменится скорость реакции, если температура увеличится на 80 °C. Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение

В соответствии с правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{W(T_2)}{W(T_1)} = \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = 2^{\frac{80}{10}} = 2^8 = 256$$

Пример 3.

Экспериментально определены кинетические константы реакции при двух температурах. Определите энергию активации. При 80°C $k = 2$, а при 120°C $k = 5$.

Решение

1) Графический способ.

В соответствии с уравнением Аррениуса: $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$

Построим график этого уравнения в координатах $\frac{1}{T} - \ln k$. Для его построения необходимы две точки:

$$\left[\frac{1}{353}; \ln(2) \right] \text{ или } [0,00283; 0,6931].$$

$$\left[\frac{1}{393}; \ln(5) \right] \text{ или } [0,0026; 1,6094].$$

Строим по ним график прямой, определяем E_a и k_0 в соответствии с рисунком 6.2.

$$\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln(5) - \ln(2)}{\frac{1}{353} - \frac{1}{393}} = 3177,902$$

Соответственно:

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 8,31 \cdot 3177,902 = 26408,37 \text{ Дж.}$$

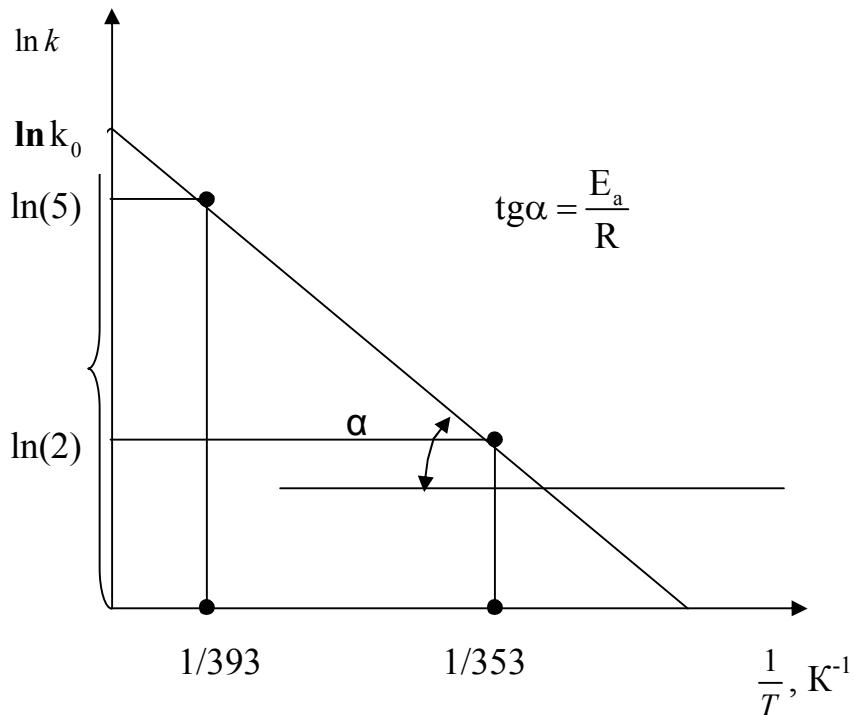


Рис. 6.2. Определение параметров уравнения Аррениуса

2) Аналитический метод.

Решаем систему уравнений Аррениуса относительно E_a и k_0 .

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} \\ \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} \end{cases}$$

Решая это уравнение относительно E_a и k_0 , получаем:

$$\begin{cases} E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \\ \ln k_0 = \frac{T_1 \ln k_1 - T_2 \ln k_2}{T_1 - T_2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{8,31 \cdot 393 \cdot 353 \cdot T_2}{353 - 393} \ln\left(\frac{2}{5}\right) = 26408,37 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \\ \ln k_0 = \frac{T_1 \ln k_1 - T_2 \ln k_2}{T_1 - T_2} = \frac{353 \ln 2 - 393 \ln 5}{353 - 393} = 9,6957 \\ k_0 = 16247,65 \end{cases}$$

Пример 4.

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 40,2 кДж/моль, а в присутствии катализатора она равна 25,2 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 50 °С.

Решение

Воспользуемся уравнением Аррениуса. Обозначим энергию активации без катализатора – E_{a1} , а энергию активации в присутствии катализатора – E_{a2} .

$$k_1 = k_0 e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}$$

$$k_2 = k_0 e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}$$

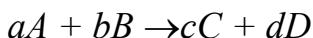
найдем отношение кинетической константы реакции в присутствии катализатора к кинетической константе в отсутствие катализатора:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}}{k_0 e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{-E_{a2} + E_{a1}}{RT}} = e^{\frac{-40,2 \cdot 10^3 + 25,2 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (50 + 273)}} = 267,3$$

Соответственно в присутствии катализатора скорость реакции возрастет в 267 раз.

Пример 5.

Запишите закон действующих масс для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Определите общий порядок прямой и обратной реакции, считая, что частные порядки химической реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам.

Решение

a, b, c, d -стехиометрические коэффициенты реакции и в соответствии с условием задачи частные порядки реакции повеществам A, B, C, D .

Скорость прямой реакции определяется уравнением: $W_1 = k_1 C_A^a C_B^b$

Общий порядок прямой реакции равен: $p_1 = a + b$.

Скорость обратной реакции определяется уравнением: $W_2 = k_2 C_C^c C_D^d$

Общий порядок обратной реакции равен: $p_2 = c + d$.

Пример 6.

Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	2	4	6	8	10
Концентрация, моль/л	2,800	1,321	0,864	0,642	0,511	0,424

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полупревращения.

Решение

Если скорость реакции описывается одним из кинетических уравнений 0-го, 1-го, 2-го или 3-го порядков, то значение кинетической константы скорости реакции будет описываться соответствующим выражением из таблицы 2 и будет постоянным независимо от времени. Выполним расчеты кинетической константы реакции 0-го, 1-го, 2-го и 3-го порядков для каждого момента времени. Результаты расчетов занесем в таблицу.

Время	0	2	4	6	8	10
Концентрация, моль/л	2,800	1,321	0,864	0,642	0,511	0,424
$k_0 = \frac{C_0 - C}{\tau}$	-	0,740	0,484	0,360	0,286	0,238
$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$	-	0,376	0,294	0,245	0,213	0,189
$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	-	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
$k_3 = \frac{1}{2\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 C^2}$	-	0,223	0,303	0,383	0,463	0,543

Как видно из расчетных данных, сохраняется постоянное значение кинетической константы для реакции 2-го порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = const.$$

Следовательно, исходные данные, изменение концентрации соответствует реакции 2-го порядка. Отсюда кинетическая константа реакции: $k_2 = 0,2$ л/(моль с).

Время полупревращения: $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} = \frac{1}{0,2 \cdot 2,8} = 1,79$ с.

6.3. Задачи для самостоятельного решения

151. Азот окисляется по уравнению: $0,5 N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow NO_2(g)$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы уменьшится в 3 раза?

152. Окисление серы протекает по уравнению: $S(s) + O_2(g) \leftrightarrow SO_2(g)$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы увеличится в два раза?

153. Окисление диоксида серы протекает по уравнению:

$2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$. Как изменяется скорость прямой и обратной реакций, если концентрация диоксида серы увеличится в два раза, а концентрация SO_3 уменьшится в три раза?

154. Аммиак образуется по реакции: $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$. Как изменится скорость образования аммиака, если объем системы увеличить в 2 раза, а концентрацию азота увеличить в 3 раза?

155. Реакция протекает по следующей схеме: $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$. Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

156. Реакция идет по уравнению $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$.

Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[N_2] = 0,025$ моль/л;

$[O_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[NO]$ стала равной 0,001 моль/л.

157. Реакция идет по уравнению $N_2 (g) + 3H_2 (g) \leftrightarrow 2NH_3 (g)$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[N_2] = 0,9$ моль/л; $[H_2] = 2$ моль/л; $[NH_3] = 0,15$ моль/л. Вычислите концентрацию азота и аммиака, когда $[H_2]$ стала равной 0,2 моль/л.

158. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?

159. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 80 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?

160. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?

161. Экспериментально определены кинетические константы реакции при $80^{\circ}C$ ($k = 1$), и при $120^{\circ}C$ ($k = 10$). Определите энергию активации.

162. Экспериментально определены кинетические константы реакции при $100^{\circ}C$ ($k = 2,5$), и при $150^{\circ}C$ ($k = 8,5$). Определите энергию активации.

163. Реакция протекает по уравнению $2NO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ (Концентрации исходных веществ были: $[NO]_0 = 0,01$ моль/л, $[O_2]_0 = 0,02$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,20 моль/л и концентрацию NO до 0,08 моль/л.

164. Напишите выражение закона действующих масс для гетерогенной системы: $CO_2(g) + C(s) \leftrightarrow 2CO(g)$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO, если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза?

165. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 140 до $90^{\circ}C$. Температурный коэффициент скорости реакции равен 4,0.

166. При понижении температуры на 10°C скорость реакции уменьшилась в 2,5 раза. Определите температурный коэффициент реакции.

167. При понижении температуры на 20°C скорость реакции уменьшилась в 10 раз. Определите температурный коэффициент реакции.

168. Запишите закон действующих масс для реакции:

$2\text{NaOH}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, предполагая, что частные кинетические порядки реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам при веществах. Чему равны общие порядки прямой и обратной реакций?

169. Запишите закон действующих масс для реакции:

$\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_{3(\text{г})}$, предполагая, что частные кинетические порядки реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам при веществах. Чему равны общие порядки прямой и обратной реакций?

170. В сосуде объемом 2 л смешали газ *A* количеством вещества 4,5 моль и газ *B* количеством вещества 3 моль. Газы *A* и *B* реагируют в соответствии с уравнением $A+B = C$. Через 20 с в системе образовался газ *C* количеством вещества 2 моль. Определите среднюю скорость реакции. Какие количества непрореагировавших газов *A* и *B* остались в системе?

171. В сосуде объемом 4 л смешали газ *A* количеством вещества 2,5 моль и газ *B* количеством вещества 4 моль. Газы *A* и *B* реагируют в соответствии с уравнением $A+B = 2C$. Через 40 с в системе образовался газ *C* количеством вещества 2 моль. Определите среднюю скорость реакции. Какие количества непрореагировавших газов *A* и *B* остались в системе?

172. Две реакции протекали с такой скоростью, что за единицу времени в первой образовался сероводород массой 3 г, во второй — иодоводород массой 10 г. Какая из реакций протекала с большей средней скоростью?

173. На сколько градусов надо увеличить температуру чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

174. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $32,3 \cdot 10^3$ Дж/моль, а в присутствии катализатора она равна

$20,9 \cdot 10^3$ Дж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 25°C .

175. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $30,0 \cdot 10^3$ Дж/моль, а в присутствии катализатора она равна $50,5 \cdot 10^3$ Дж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 30°C .

176*. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	4,000	3,875	3,75	3,625	3,5

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

177*. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	10,000	1,818	1,000	0,690	0,526

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

178*. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	10,000	4,724	2,231	1,054	0,498

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

179*. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	4,000	2,963	2,195	1,626	1,205

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

180*. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время, с	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	4,000	0,976	0,556	0,388	0,299

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полупревращения.

РАЗДЕЛ 7. РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

7.1. Теоретическая часть

Раствор – это однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворённых веществ и продуктов их взаимодействия.

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твёрдыми (многие сплавы металлов). Размеры частиц в истинных растворах – менее 10^{-9} м (порядка размеров молекул). Если молекулярные или ионные частицы, распределённые в жидком растворе присутствуют в нём в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется **насыщенным**. (Например, если поместить 50 г NaCl в 100 г H₂O, то при 20 °C растворится только 36 г соли).

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворённого вещества.

Ненасыщенный раствор – раствор, содержащий меньше растворенного вещества, чем в насыщенном.

Растворы образуются при взаимодействии растворителя и растворённого вещества. Процесс взаимодействия растворителя и растворённого вещества называется **сольватацией** (если растворителем является вода – **гидратацией**). Растворение протекает с образованием различных по форме и прочности продуктов – **сольватов**. При этом участвуют силы как физической, так и химической природы. Процесс растворения вследствие такого рода взаимодействий

компонентов сопровождается различными тепловыми явлениями. Энергетической характеристикой растворения является теплота образования раствора, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса.

Предельная растворимость многих веществ в воде (или в других растворителях) представляет собой постоянную величину, соответствующую концентрации насыщенного раствора при данной температуре. Она является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определённых условиях). Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления.

По свойствам кристаллические вещества подразделяются на:

P – хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г воды);

M – малорастворимые (0,1 г - 1,0 г на 100 г воды);

H – нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г воды).

Растворимость зависит также от природы растворителя. При образовании раствора связи между частицами каждого из компонентов заменяются связями между частицами разных компонентов. Чтобы новые связи могли образоваться, компоненты раствора должны иметь однотипные связи, т.е. быть одной природы. Поэтому ионные вещества растворяются в полярных растворителях и плохо в неполярных, а молекулярные вещества - наоборот.

Растворимость зависит от температуры. Если растворение вещества является экзотермическим процессом, то с повышением температуры его растворимость уменьшается (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании.

Существуют различные способы выражения состава раствора. Наиболее часто используют массовую и мольную долю растворённого вещества, молярную, моляльную и массовую концентрацию, а также молярную концентрацию эквивалентов (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Способы выражения состава раствора

Определение	Расчетная формула	Единицы измерения
Мольная доля x_j – отношение количества растворенного j -го вещества к общему количеству вещества в растворе (n_j – количество j -го вещества в молях)	$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j}$	дели единицы
Молярная концентрация $c_{j \text{ мол}}$ – количество j -го компонента (в молях) в 1 кг растворителя (m_j – масса j -го вещества, m_A – масса растворителя, M_j – молекулярная масса j -го компонента)	$c_{j \text{ мол}} = \frac{1000 \cdot m_j}{M_j m_A}$	Моль/кг растворителя
Молярная концентрация c_j – количество j -го компонента (моль) в 1 л раствора (V – объем раствора, л)	$c_j = \frac{n_j}{V}$	Моль/л
Массовая доля ω_j – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (m_j – масса j -го вещества)	$\omega_j = \frac{m_j}{\sum m_j}$	дели единицы, проценты (%)
Массовая концентрация g_j – масса j -го компонента в одном литре раствора	$g_j = \frac{m_j}{V}$	г/л
Молярная концентрация эквивалентов (нормальная) c_{Nj} – количество эквивалентов j -го компонента (моль) в 1 л раствора ($n_{j \text{ экв}}$ – количество эквивалентов j -го вещества в молях)	$c_{Nj} = \frac{n_{j \text{ экв}}}{V}$	г-экв/л

Мольную долю растворённого вещества x_j обычно выражают в долях единицы. Например, мольная доля растворённого вещества – CaCl_2 в воде равна 0,05. Это означает, что в 1 моль раствора хлорида кальция содержится 0,05 моль хлорида кальция и 0,95 моль воды.

Массовую долю растворённого вещества ω_j обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворённого вещества – CaCl_2 в воде равна 0,06 или 6%. Это означает, что в растворе хлорида кальция массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

Молярная концентрация c_j показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора. Молярная концентрация измеряется в

моль/л и обозначается М. Например, 2 М раствор NaOH – двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г ($M_{(NaOH)} = 40$ г/моль).

Количество вещества, n_j (моль) рассчитывается по формуле:

$$n_j = \frac{m_j}{M_j}$$

где M_j - молярная масса вещества г/моль;

m_j – масса вещества г.

Для перехода от массовой доли растворенного вещества к массовой концентрации необходимо знать плотность раствора, ρ , исходя из того, что:

$$\sum_j m_j = \rho V = m_{p-pa} .$$

7.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Вычислите: а) процентную, б) молярную, и в) моляльную концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность его 1,031 г/см³ (Приложение Г).

Решение:

а) Весовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как масса 282 см^3 воды равна 282 г (плотность воды 1 г/см³), то масса полученного раствора $18 + 282 = 300$ г и, следовательно, массовая концентрация полученного раствора равна

$$\omega_j = \frac{g_j}{\sum g_j} = \frac{18}{18+282} = 0,06 \text{ или } 6\%.$$

б) Молярная концентрация или молярность показывает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Масса 1 литра раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим по формуле:

$$g_j = \omega_j \cdot \sum g_j = 0,06 \cdot 1031 = 61,86 \text{ г}$$

Молярность раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1 л раствора на молекулярный вес H_3PO_4 :

$$c_j = \frac{61,86}{97,99} = 0,63 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

в) Моляльная концентрация, или моляльность, показывает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащегося в 1000 г растворителя. Массу H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения

$$\begin{array}{r} 282 - 18 \\ 1000 - x \end{array}$$

$$x = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 63,83$$

$$\text{Отсюда } C_{j \text{ mol}} = \frac{63,83}{97,99} = 0,65 \frac{\text{моль}}{\text{кг раств}}.$$

Пример 2.

Рассчитайте количество соли (NaCl), необходимое для приготовления 100 мл раствора с концентрацией 10 %.

Решение.

Масса раствора равна $m_{\text{п-па}} = \rho_{10\%} \cdot V_{\text{п-па}}$

Плотность раствора определяем по приложению Г.

Тогда $m_{\text{NaCl}} = \omega \cdot m_{\text{п-па}} = \omega \cdot \rho_{10\%} \cdot V_{\text{п-па}} = \frac{10 \cdot 1,073 \cdot 100}{100} = 10,073 \text{ г NaCl}$.

Пример 3.

К 1 л 10%-ного раствора KOH (плотность 1 092 г/см³ (Приложение Г)) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора KOH (плотность 1,045 г/см³ (Приложение Г)). Объем смеси довели чистой водой до 2 литров. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение.

Масса одного литра 10%-ного раствора KOH 1092 г. В этом растворе содержится

$$\frac{1092 \cdot 10}{100} = 109,2 \text{ г KOH}$$

Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится

$$\frac{522,5 \cdot 5}{100} = 26,125 \text{ г KOH}$$

В общем объеме полученного раствора (2л) масса KOH составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярность этого раствора

$$c_j = \frac{135,325}{2 \cdot 56,1} = 1,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

где 56,1 – молекулярный вес KOH.

Пример 4.

Какой объем 96%-ной кислоты, плотность которой 1,84 г/см³ (Приложение Г), потребуется для приготовления 3 л 0,4 М. раствора?

Решение.

Молярная масса серной кислоты 98 г/моль.

Для приготовления 3 л 0,4 М. раствора требуется $98 \cdot 0,4 \cdot 3 = 117,6$ г серной кислоты (100 %). Масса 1 см³ 96%-ной кислоты 1,84 г.

Тогда для приготовления 3 л 0,4 М. раствора требуется

$$\frac{117,6}{1,84 \cdot 0,96} = 66,6 \text{ см}^3 \text{ 96 %-ной серной кислоты.}$$

7.3. Задачи для самостоятельного решения

181. Определить молярную и моляльную концентрации 20 %-ного раствора HCl. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 10 %-ного раствора HCl?

182. Определить молярную и моляльную концентрации 16 %-ного раствора H₂SO₄. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 10 %-ного раствора H₂SO₄?

183. Определить молярную и моляльную концентрации 20 % раствора KOH. Сколько надо испарить воды, чтобы получить 2 л 30 %-ного раствора KOH.

184. Определить молярную и моляльную концентрации 50 %-ного раствора NaOH. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 3 л 20 %-ного раствора NaOH?

185. Определить молярную концентрацию 60 %-ного раствора HNO₃. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 1,5 л 20 %-ного раствора HNO₃?

186. Определить молярную концентрацию 30 %-ного раствора NH₄OH. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 20 %-ного раствора NH₄OH.

187. Рассчитать процентную концентрацию раствора NaCl с молярной концентрацией 1,2 моль/л.

188. Рассчитать процентную концентрацию раствора KCl с молярной концентрацией 2,2 моль/л.

189. Рассчитать процентную концентрацию 0,01 молярного раствора NaCl . Сколько надо добавить соли на 1 л, чтобы получить 0,5 молярный раствор? Изменением объема пренебречь.

190. Рассчитать процентную концентрацию 0,1 молярного раствора NaCl . Сколько надо добавить соли на 1 л, чтобы получить 0,5 молярный раствор? Изменением объема пренебречь.

191. Рассчитать процентную концентрацию 0,01 молярного раствора NH_4Cl . Сколько надо взять соли, чтобы приготовить 2 л такого раствора?

192. Рассчитать процентную концентрацию 0,1 молярного раствора KCl . Сколько надо взять соли, чтобы приготовить 3 л такого раствора?

193. Определить массовую концентрацию 20 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 10 %-ного раствора HNO_3 ?

194. Определить массовую концентрацию 10 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 5 %-ного раствора HNO_3 ?

195. Определить массовую концентрацию 20 %-ного раствора H_2SO_4 . Сколько надо испарить воды из 2-х л этого раствора, чтобы получить 40 %-й раствор H_2SO_4 ?

196. Определить массовую концентрацию 26 %-ного раствора HCl . Сколько надо растворить хлористого водорода, чтобы получить 2 л указанного раствора?

197. Определить массовую концентрацию 60 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 10 %-ного раствора HNO_3 ?

198. Определить массовую концентрацию 40 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 2 л 15 %-ного раствора HNO_3 ?

199. Какой объем 80 %-ной серной кислоты, потребуется для приготовления 1 л 0,2 М раствора?

200. Какой объем 50 %-ной азотной кислоты потребуется для приготовления 3 л 20 %-ного раствора?

201. Какой объем 96 %-ной серной кислоты потребуется для приготовления 2 л 0,2 М раствора?

202. Смешали 5 г CaCl, 10 г NaCl со 100 мл воды. Определите мольные и массовые доли всех компонентов полученного раствора.

203. Смешали 2 г CaCl, 15 г NaCl со 150 мл воды. Определите мольные и массовые доли всех компонентов полученного раствора.

204. Смешали 10 г CaCl, 15 г NaCl и 3 г Na₂SO₄ со 100 мл воды. Определите мольные и массовые доли всех компонентов полученного раствора.

205. Смешали 15 г CaCl, 10 г NaCl и 10 г Na₂SO₄ со 150 мл воды. Определите мольные и массовые доли всех компонентов полученного раствора.

206*. Смешали 100 мл 10 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,07 г/см³ и 20 мл 20 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,14 г/см³. Определите процентную концентрацию полученного раствора.

207*. Смешали 200 мл 20 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,14 г/см³ и 40 мл 30 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,22 г/см³. Определите процентную концентрацию полученного раствора.

208*. Смешали 150 мл 16 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,11 г/см³ и 100 мл 20 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,14 г/см³. Определите процентную концентрацию полученного раствора.

209*. Смешали 1 л 1 М раствора серной кислоты и 2 л 0,1 М раствора серной кислоты. Определить молярную концентрацию полученного раствора и мольную долю серной кислоты в растворе.

210*. Смешали 2 л 0,2 М раствора серной кислоты и 1 л 0,5 М раствора серной кислоты. Определить молярную концентрацию полученного раствора и мольную долю серной кислоты в растворе.

РАЗДЕЛ 8. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

8.1. Теоретическая часть

Коллигативные свойства растворов, это свойства, не зависящие от природы растворенных веществ, а только от их количества. К ним относятся: понижение давления пара над раствором, изменение температуры кипения или замерзания раствора, изменение осмотического давления. Эти закономерности первоначально были обнаружены экспериментально, а затем обоснованы методами термодинамики. Наиболее точно рассматриваемые в этом разделе законы выполняются для идеальных растворов. С проявлениями коллигативных свойств мы постоянно сталкиваемся в повседневной практике. В биохимических исследованиях коллигативные свойства часто используют при определении молярных масс белков и других полимерных молекул.

Понижение давления пара растворителя над раствором описывается **законом Рауля**:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Математически, для системы, состоящей из растворителя (*A*) и растворенного вещества (*B*), закон Рауля записывается следующим образом:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = 1 - x_A = x_B, \quad (8.1)$$

где: $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ – мольная доля растворителя в растворе;

$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ – мольная доля растворенного вещества в растворе;

n_A – количество вещества растворителя, моль;

n_B – количество растворенного вещества, моль;

p_A^0 – давление пара чистого растворителя;

p_A - давление пара растворителя над раствором.

Когда оба компонента идеального раствора летучие, то закон Рауля справедлив для каждого из них. Кроме того, для парциальных давлений компонентов пара и концентраций компонентов в жидкости справедливы следующие соотношения:

$$p_A = p_A^0 x_A; \quad (8.2)$$

$$p_B = p_B^0 x_B; \quad (8.3)$$

$$P = p_A + p_B, \quad (8.4)$$

где P – общее давление над раствором.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Чистое вещество, находящееся в жидком состоянии, характеризуется постоянными температурами кристаллизации и кипения. В присутствии других веществ, как правило, температура кристаллизации понижается, а температура кипения повышается. Указанные закономерности вытекают из анализа химических равновесий в системе растворенное вещество – растворитель.

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем описывается уравнением:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \left[\frac{RT_{\text{зам}}^2 M_A}{\Delta H_{\text{зам}}^0 1000} \right] C_{B \text{ мол}} = K_K C_{B \text{ мол}} = K_K \frac{m_B 1000}{m_A M_B}, \quad (8.5)$$

где $K_K = \left[\frac{RT_{\text{зам}}^2 M_A}{\Delta H_{\text{зам}}^0 1000} \right]$ – криоскопическая константа растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества, (К кг)/моль;

$T_{\text{зам}}$ – температура плавления растворителя A , К;

$\Delta H_{\text{зам}}^0$ – энталпия плавления растворителя, Дж/моль;

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$ – газовая постоянная;

$\Delta T_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, К;

m_B – масса растворенного вещества, г;

$C_{\text{мол } B}$ – молярная концентрация растворенного вещества, моль/1000 г растворителя;

m_A – масса растворителя, г;

M_A – молярная масса растворителя, г/моль;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Аналогичное уравнение, полученное в результате рассмотрения равновесия системы жидкость – пар, описывает повышение температуры кипения чистого растворителя в присутствии малых количеств вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \left[\frac{RT_{\text{кип}}^2 M_A}{\Delta H_{\text{кип}}^0 1000} \right] C_{\text{мол } B} = K_{\Theta} C_{\text{мол } B} = K_{\Theta} \frac{m_B 1000}{m_A M_B}, \quad (8.6)$$

где: $T_{\text{кип}}$ – температура кипения растворителя, К;

$\Delta H_{\text{кип}}^0$ – энタルпия испарения при температуре кипения растворителя, Дж/моль;

$$K_{\Theta} = \left[\frac{RT_{\text{кип}}^2 M_A}{\Delta H_{\text{кип}}^0 1000} \right] - \text{эбулиоскопическая константа, (К кг)/моль.}$$

Оsmos. Рассмотрим бинарный предельно разбавленный раствор. Два образца этого раствора разделены полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя (A) и не пропускает молекулы растворенного вещества (B).

Из-за неравенства химических потенциалов растворителя по обе стороны мембранны возникает поток растворителя. С точки зрения термодинамики, самопроизвольный процесс переноса растворителя будет происходить до тех пор, пока не выровняются химические потенциалы подвижного компонента (растворителя) с обеих сторон мембранны, т.е. до тех пор, пока химический потенциал компонента не перестанет изменяться под влиянием избытка давления на раствор по сравнению с давлением на растворитель.

Оsmотическим давлением (π) называют минимальное давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить этот процесс.

Оsmотическое давление раствора показывает, какое гидростатическое давление надо приложить к раствору с меньшей концентрацией растворителя, чтобы повысить потенциал растворителя до его значения в растворе с большей концентрацией. Если указанное давление приложить, то система перейдет в состояние равновесия: температура и давление по обе стороны перегородки станут одинаковыми.

В результате термодинамического анализа равновесия между двумя растворами, получено следующее уравнение для величины осмотического давления:

$$\pi = C_B RT , \quad (8.7)$$

где: C_B – молярная концентрация растворенного вещества.

Указанное уравнение получило название уравнения Вант-Гоффа. Оно носит приближенный характер и удовлетворительно выполняется для разбавленных растворов.

Все приведенные в этом разделе зависимости могут быть использованы для определения молярной массы растворенного вещества. Но при определении молярной массы белков обычно используют осмос, так как давление при разбавлении растворов можно оценить более точно, чем изменение температуры.

8.2. Примеры решения задач

Пример 1.

При растворении 20 г твердого вещества в 300 г бензола было экспериментально установлено, что температура кипения бензола повысилась от 80,1 до 80,9 °С. Какова молярная масса растворенного вещества, если K_{ϑ} для бензола равна 2,36 (К кг)/моль?

Решение.

Для решения задачи воспользуемся формулой:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\vartheta} \frac{m_B 1000}{m_A M_B}$$

Температура понизилась на $\Delta T = 80,9 - 80,1 = 0,9 {}^{\circ}\text{C}$. Молярная масса растворенного вещества равна:

$$M_A = K_3 \frac{m_A 1000}{m_B \Delta T} = 2,36 \frac{20 \cdot 1000}{300 \cdot 0,9} = 175 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пример 2.

Вычислить температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы для воды равны соответственно: 1,86 и 0,52 ($\text{К кг}/\text{моль}$).

Решение.

Вычислим понижение температуры кристаллизации водного раствора глюкозы:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \frac{m_A 1000}{m_B M_A} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{K_K 1000}{M_A},$$

Процентная концентрация рассматриваемого раствора выражается формулой:

$$\omega = \frac{\frac{m_A}{m_B}}{\frac{m_A + m_B}{m_B}} = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{m_A}{m_A + 1}$$

Из последней формулы получаем соотношение: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{\omega}{1 - \omega}$

Подставим его в первую формулу:

$$\Delta T = \frac{\omega}{1 - \omega} \cdot \frac{K_K 1000}{M_A} = \frac{0,02}{1 - 0,02} \cdot \frac{1,86 \cdot 1000}{180} = 0,21 \text{ К}$$

Температура кристаллизации воды: 273 К, следовательно 2 %-ный раствор глюкозы кристаллизуется при температуре $273 - 0,21 = 272,79$ К.

Рассчитаем повышение температуры кипения 2%-ного раствора $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\varTheta} \frac{m_A 1000}{m_B M_A} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{K_K 1000}{M_A} = \frac{\omega}{1-\omega} \cdot \frac{K_{\varTheta} 1000}{M_A} = \frac{0,02}{1-0,02} \cdot \frac{0,52 \cdot 1000}{180} = 0,06 \text{ К.}$$

Вода кипит при 373 К, следовательно, температура кипения этого раствора: $373 + 0,06 = 373,06 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 3.

Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,529 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения сероуглерода $46,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить эбулиоскопическую константу сероуглерода.

Решение.

Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}} = 46,529 - 46,3 = 0,229 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Молярная масса бензойной кислоты 122 г. Находим эбулиоскопическую константу:

$$K_{\varTheta} = \frac{\Delta T_{\text{кип}} m_B M_A}{m_A 1000} = \frac{0,229 \cdot 100 \cdot 122}{1,22 \cdot 1000} = 2,29 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Пример 4.

Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить молекулярную массу глицерина.

Решение.

Температура кристаллизации чистой воды $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ следовательно, понижение температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{зам}} = 0 - (-0,279) = 0,279 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найдем молекулярную массу глицерина:

$$M_A = K_K \frac{m_A 1000}{m_B \Delta T} = 1,86 \frac{11,04 \cdot 1000}{800 \cdot 0,279} = 92 \text{ г}$$

Пример 5.

Сколько граммов сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворено в 1600 г воды, если раствор закипает при 100,104 °C?

Решение:

Температура кипения воды 100 °C, следовательно, повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}} = 100,104 - 100 = 0,104$ °C.

Молекулярная масса сахара 342 г/моль.

Используя вышеприведенную формулу находим количество сахара, растворенного в 1600 г воды:

$$m_A = \frac{m_B \Delta T_{\text{кип}} M_A}{K_3 \cdot 1000} = \frac{1600 \cdot 0,104 \cdot 342}{0,52 \cdot 1000} = 109,44 \text{ г}$$

Пример 6.

Вычислить процентную концентрацию водного раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, зная, что температура кристаллизации этого раствора равна –0,465 °C.

Решение.

Температура кристаллизации чистой воды 0 °C, следовательно, $\Delta T_{\text{зам}} = 0 - (-0,465) = 0,465$ °C.

Зная, что молекулярная масса мочевины 60 г/моль, воспользуемся формулой:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \frac{m_A \cdot 1000}{m_B M_A} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{K_3 \cdot 1000}{M_A},$$

$$\text{Выразим отношение } \frac{m_A}{m_B}: \quad \frac{m_A}{m_B} = \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot M_A}{K_3 \cdot 1000}$$

Процентная концентрация рассматриваемого раствора выражается формулой:

$$\omega = \frac{\frac{m_A}{m_A + m_B}}{\frac{m_A}{m_A + m_B} + 1} = \frac{\frac{m_A}{m_B}}{\frac{m_A}{m_B} + 1}$$

Подставим в нее полученное для $\frac{m_A}{m_B}$ выражение:

$$\omega = \frac{\frac{\Delta T_{\text{кн}} \cdot M_A}{K_3 \cdot 1000}}{\frac{\Delta T_{\text{кн}} \cdot M_A}{K_3 \cdot 1000} + 1} = \frac{\Delta T_{\text{кн}} \cdot M_A}{\Delta T_{\text{кн}} \cdot M_A + K_3 \cdot 1000} = \frac{0,465 \cdot 60}{0,465 \cdot 60 + 1,86 \cdot 1000} = 0,015$$

Концентрация полученного раствора: 1,5 %.

Пример 7.

Давление пара над раствором, содержащим 5,2 г некоторого вещества в 117,0 г воды равно $3,07 \cdot 10^5$ Па (при 70°C); давление водяного пара при 70°C равно $3,12 \cdot 10^5$. Определите молярную массу вещества.

Решение.

Воспользуемся законом Рауля:

$$\frac{p_{\text{воды}}^0 - p_{\text{воды}}}{p_{\text{воды}}^0} = x_{B-BA},$$

где: $p_{\text{воды}}$ – давление пара воды над раствором; $p_{\text{воды}}^0$ – давление водяного пара;

$x_{B-BA} = \frac{n_{B-BA}}{n_{\text{воды}} + n_{B-BA}}$ – мольная доля растворенного вещества в растворе;

$n_{\text{воды}} = \frac{m_{\text{воды}}}{M_{\text{воды}}}$ – количество вещества воды, моль;

n_{B-BA} – количество растворенного вещества, моль.

Расчитаем мольную долю вещества в растворе:

$$x_{B-BA} = \frac{n_{B-BA}}{n_{воды} + n_{B-BA}}.$$

Выразим n_{B-BA} :

$$n_{B-BA} = \frac{m_{B-BA}}{M_{B-BA}} = \frac{x_{B-BA} \cdot n_{воды}}{1 - x_{B-BA}}.$$

Зная, что $n_{B-BA} = \frac{m_{B-BA}}{M_{B-BA}}$, выразим молярную массу вещества:

$$M_{B-BA} = \frac{m_{B-BA} (1 - x_{B-BA})}{x_{B-BA} \cdot N_{воды}}.$$

В результате преобразования предыдущей формулы получим:

$$\begin{aligned} M_{B-BA} &= \frac{m_{B-BA} (1 - x_{B-BA})}{x_{B-BA} \cdot n_{воды}} = \frac{m_{B-BA} p_{воды} M_{воды}}{(p_{воды}^0 - p_{воды}) m_{воды}} = \\ &= \frac{5,2 \cdot (3,07 \cdot 10^5) \cdot 18}{(3,12 \cdot 10^5 - 3,07 \cdot 10^5) \cdot 117} = 49,12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Пример 8.

Оsmотическое давление водного раствора сахара C₁₂H₂₂O₁₁ равно 1,05 · 10⁴

Па при 273 К. Определите молярную концентрацию сахара в растворе.

Решение.

Запишем уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = C_B RT,$$

из которого следует:

$$C_B = \frac{\pi}{RT} = \frac{1,05 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 273} = 4,62 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

8.3. Задачи для самостоятельного решения

211. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296 °С. Температура кристаллизации бензола 5,5 °С. Криоскопическая константа 5,1 (К кг)/моль. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

212. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, зная, что температура кристаллизации раствора равна –0,93 °С. Криоскопическая константа воды 1,86 (К кг)/моль.

213. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86 (К кг)/моль.

214. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $C_{10}H_{16}O$ в 100 г бензола, кипит при 80,714 °С. Температура кипения бензола 80,2 °С. Вычислите эбулиоскопическую константу бензола.

215. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_5(OH)_3$, зная, что этот раствор кипит при 100,39 °С. Эбулиоскопическая константа воды 0,52 (К кг)/моль.

216. Вычислите содержание свинца в сплаве с золотом, если сплав начинает кристаллизоваться при температуре на 60 °С ниже температуры плавления чистого золота. Криоскопическая постоянная золота 226 (К кг)/моль.

217. Вычислите молекулярный вес неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при температуре –0,279 °С. Криоскопическая константа воды 1,86 (К кг)/моль.

218. Равные весовые количества камфоры $C_{10}H_{16}O$ и нафтилина $C_{10}H_8$ растворены в одинаковых количествах бензола. Какой из растворов кипит при более высокой температуре?

219. Вычислите температуру кристаллизации 2 %-ного раствора этилового спирта C_2H_5OH , зная, что криоскопическая константа воды 1,86 (К кг)/моль.

220. Сколько граммов анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры ки-

пения этилового эфира на 0,53 град? Эбуллиоскопическая константа этилового эфира 2,12 (К кг)/моль.

221. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, зная, что этот раствор кипит при 100,26 °C. Эбуллиоскопическая константа воды 0,52 (К кг)/моль.

222. Вычислите процентную концентрацию водного раствора метанола CH_3OH , зная, что температура кристаллизации раствора –2,79 °C.

223. Вычислите температуру кипения 5 %-ного раствора нафтилина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола 80,2 °C. Эбуллиоскопическая константа его 2,57 (К кг)/моль.

224. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на 0,465 град? Криоскопическая константа воды 1,86 (К кг)/моль.

225. Вычислите температуру кипения 15%-ного водного раствора пропицлового спирта C_3H_7OH , зная, что эбуллиоскопическая константа воды 0,52 (К кг)/моль.

226. Давление пара над 15 %-ным раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1,001 \cdot 10^6$ Па при 100 °C. Определите давление пара над чистым растворителем.

227. Давление пара над раствором, содержащим 11,5 г некоторого вещества в 117,0 г воды равно $2,01 \cdot 10^5$ Па (при 50 °C); давление водяного пара при 50 °C равно $2,15 \cdot 10^5$. Определите молярную массу вещества.

228. Давление пара воды 7,37 кПа. Давление паров воды над раствором некоторого вещества равно 7,29 кПа. Определите его мольную долю.

229. Определите давление паров воды над раствором, если давление пара чистой воды равно 7,37 кПа. Мольная доля растворенного в воде вещества равняется 0,027.

230. Давление паров воды над раствором некоторого вещества равно 7,1 кПа. Мольная доля растворенного вещества равна 0,06. Определите давление пара над чистой водой при данной температуре.

231. Давление пара над водным раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1,005 \cdot 10^6$ Па при 100°C . Давление пара над чистым растворителем равно $1,008 \cdot 10^6$ Па. Определите массовую долю сахара в растворе.

232. Давление пара над водным раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1,002 \cdot 10^6$ Па при 100°C . Давление пара над чистым растворителем равно $1,008 \cdot 10^6$ Па. Определите мольную долю сахара в растворе.

233. Раствор состоит из двух летучих компонентов. Отношение давлений их насыщенных паров $\frac{p_1^0}{p_2^0} = 0,1$. Мольная доля первого компонента в растворе равна 0,2. определите состав пара над раствором.

234. Раствор состоит из двух летучих компонентов. Отношение давлений их насыщенных паров $\frac{p_1^0}{p_2^0} = 0,3$. Мольная доля первого компонента в паре над раствором равна 0,2. Определите состав раствора.

235. Осмотическое давление водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1,33 \cdot 10^5$ Па при 273 К. Определите молярную концентрацию сахара в растворе.

236*. Осмотическое давление водного раствора 4 г некоторого вещества в 200 мл воды равно $1,33 \cdot 10^5$ Па при 273 К. Определите молярную массу этого вещества.

237*. Раствор, содержащий в 1 л 4,054 г вещества, имеет осмотическое давление $3,067 \cdot 10^5$ Па при 273 К. Состав вещества: 40 % масс. С, 6,7 % Н, 53,3 % О. Определите формулу вещества.

238*. Вычислите молярную концентрацию раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, который при 300 К имеет осмотическое давление равное $1,56 \cdot 10^5$ Па.

239*. Вычислите молярную концентрацию раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, который при 305 К имеет осмотическое давление равное $1,8 \cdot 10^5$ Па.

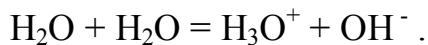
240*. Осмотическое давление водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1,53 \cdot 10^5$ Па при 273 К. Определите молярную концентрацию сахара в растворе.

РАЗДЕЛ 9. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ РАСТВОРОВ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

9.1. Теоретическая часть

9.1.1. Электролитическая диссоциация и водородный показатель растворов

Наиболее обширной группой реакций, в которых не происходит перехода электронов между атомами являются реакции ионного обмена в растворах. Реакции ионного обмена протекают в тех случаях, когда может образоваться более слабодиссоциирующее вещество: *вода, нерастворимая в воде соль или плохо растворимый газ, более слабая кислота или более слабое основание*. Нередко эти реакции протекают при посредничестве самой воды. Вода обладает амфотерными свойствами и способна к автопротолизу



Из уравнения реакции видно, что концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ равны, и концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$ соответствует $[\text{H}^+]$. При 22°C концентрация ионов водорода равна 10^{-7} моль/л. На практике нередко используют не само значение концентрации ионов водорода, а ее отрицательный десятичный логарифм, имеющий обозначение pH:

$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH} \quad (9.1)$$

Также пользуются значением отрицательного логарифма концентрации гидроксид-ионов

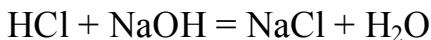
$$-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH} \quad (9.2)$$

Независимо от чистоты воды для разбавленных растворов любых веществ при 22°C

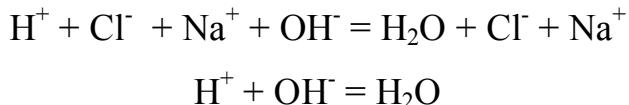
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (9.3)$$

В чистой воде при 22°C pH равен 7, соответственно $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, в кислых растворах pH меньше 7, соответственно $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных растворах pH больше 7, соответственно $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Вода в реакциях ионного обмена может образоваться в результате взаимодействия кислоты с основанием. Например,

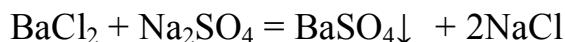


или в ионном виде

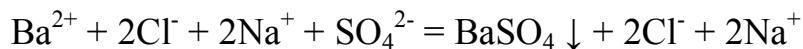


Внешним признаком для реакций данного типа является выделение теплоты, которую можно легко обнаружить при использовании достаточно концентрированных растворов. Можно также проконтролировать кислотность раствора с использованием кислотно-основных индикаторов.

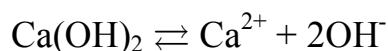
Осадок может образовываться, в случае если возможно объединение ионов с образованием нерастворимой соли



или в ионном виде

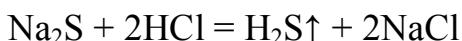


Как известно абсолютно нерастворимых веществ не бывает. Растворимость малорастворимых в воде веществ принято обозначать через произведение растворимости (ПР). Для соли состава A_xB_y произведение растворимости равно ($\text{ПР}=[\text{A}]^x[\text{B}]^y$). Произведение растворимости удобно тем, что его использование позволяет предсказать выпадение осадка в результате действия одноименного иона. Например, в обратимой реакции



равновесие влево может быть сдвинуто в результате увеличения концентрации гидроксид ионов или ионов кальция. Эксперименты показывают, что действительно добавление к известковой воде гидроксида натрия приводит к образованию осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

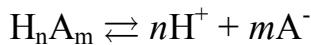
Газ образуется при возможности объединения ионов в слабодиссоциирующее летучее соединение, например



или в ионном виде



Более сильная кислота всегда вытесняет более слабую из ее солей, так как слабая кислота способна к диссоциации в меньшей степени в сравнении с сильной кислотой. При определении возможности взаимодействия веществ необходимо руководствоваться значениями констант диссоциации Для реакции



$$K_D = \frac{[\text{H}^+]^m [\text{A}^-]^n}{[\text{HA}]} \quad (9.4)$$

Чем выше значение константы диссоциации, тем более сильная кислота. Если в реакции участвует многоосновная кислота, либо ее соль необходимо учитывать константы диссоциации по каждой из ступеней.

Диссоциация характеризуется также степенью диссоциации α .

Степень диссоциации – отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах):

$$\alpha_{\text{дисс}} = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{раствора}}} \cdot 100\%, \quad (9.5)$$

где: $C_{\text{раствора}}$ – молярная концентрация растворенного вещества B ;

$C_{\text{дисс}}$ – молярная концентрация диссоциированных молекул B .

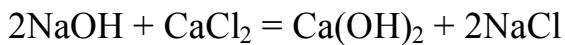
Константа диссоциации и степень диссоциации связаны при помощи уравнения Оствальда:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+]^m [\text{A}^-]^n}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha C_{\text{раствора}})^m \cdot (\alpha C_{\text{раствора}})^n}{(1-\alpha)C_{\text{раствора}}} = \frac{\alpha^{n+m}}{1-\alpha} (C_{\text{раствора}})^{m+n-1}, \quad (9.6)$$

где: $(1-\alpha)C_{\text{раствора}}$ - концентрация недиссоциированных молекул;

$\alpha C_{\text{раствора}}$ - концентрация катионов H^+ и анионов A^- .

Более сильное основание вытесняет более слабое из его соли. В качестве типичного примера такой реакции можно привести взаимодействие гидроксида натрия с хлоридом кальция



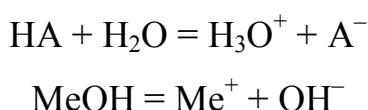
О силе оснований говорят соответствующие константы диссоциации.

9.1.2. Гидролиз

Изменять кислотность растворов способны не только кислоты и основания, но и большая группа солей. Соли изменяют реакцию водного раствора в результате реакции гидролиза. Дословно слово *гидролиз* означает разложение водой. Однако не всегда такое разложение явно. Подчас нет признаков того, что соль перестала существовать, а кислотность раствора изменилась.

Как уже говорилось гидролизу подвергаются не все соли. Если соль образована при взаимодействии *сильной кислоты и сильного основания* (например, NaCl), то такие соли кислотность водного раствора не изменяют. Если соль образована при взаимодействии *сильной кислоты и слабого основания* (например, ZnSO_4), или наоборот, при взаимодействии *слабой кислоты и сильного основания* (например, NaF), то такая соль изменяет кислотность водных растворов. Растворы первого типа имеют слабую кислую реакцию, а второго – слабую щелочную. Если соль образована при взаимодействии *слабой кислоты и слабого основания*, то кислотность ее раствора зависит от того, чья константа диссоциации больше, основания или кислоты. Когда выше значение константы диссоциации кислоты – раствор слабокислый, а когда выше константа диссоциации основания, то – слабощелочной.

Сила основания, либо кислоты, как известно, определяется ее способностью к диссоциации. Сильные кислоты или основания слабо удерживают ионы водорода или гидроксид-ионы



Если ион водорода от кислотного остатка переходит на молекулу воды, то кислота сильная. Если ион металла легко отщепляет в водном растворе гидроксид-ион, то это сильное основание. Слабые кислоты и основания наоборот

прочно удерживают ионы водорода, т. е. в меньшей степени способны к диссоциации. Остаток слабой кислоты (слабого основания), оказавшись в водном растворе в результате диссоциации соли, способен отнять соответствующий ион у воды, приведя к изменению ее кислотности.

Количественной характеристикой реакций гидролиза является степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр.}}$).

Степень гидролиза – отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах):

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание) в определённых равных условиях. При описании гидролиза используют уравнение, аналогичное закону разбавления Оствальда.

Таким образом, теоретически возможны четыре варианта гидролиза солей:

1) *Отсутствие гидролиза в растворах.* Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, NaCl, LiBr, K₂SO₄, NaClO₄, BaCl₂, Ca(NO₃)₂ и др.) гидролизу не подвергаются, т.к. ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂ и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

2) *Гидролиз по катиону.* Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону. Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом протекает ступенчато, через стадии образования основных солей (pH < 7).

3) *Гидролиз по аниону.* Соли, образованные сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой, гидролизуются по аниону (pH > 7).

4) *Гидролиз по катиону и аниону.* Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону. Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации (K_D):

если $K_D(\text{основания}) > K_D(\text{кислоты})$, то $\text{pH} > 7$;

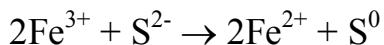
если $K_D(\text{основания}) < K_D(\text{кислоты})$, то $\text{pH} < 7$.

Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо.

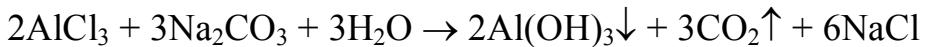
К числу реакций обмена, сопровождающихся гидролизом, относятся взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов



А также реакции взаимодействия солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . При взаимодействии водных растворов солей трёхвалентного железа с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция:



с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



9.2. Примеры решения задач

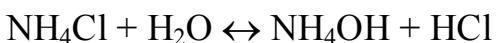
Пример 1.

Записать уравнения гидролиза для солей: NaCl , NH_4Cl , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CH_3COOK , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2S_3 . Как меняется pH водных растворов этих солей? В каком случае гидролиз протекает необратимо?

Решение:

а) NaCl образована сильным основанием NaOH и сильной кислотой HCl. гидролизу не подвергается, т.к. ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы этой соли имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} = 7$).

б) NH₄Cl образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизуются по катиону:



В ионной форме:



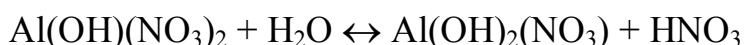
Для водного раствора данной соли $\text{pH} < 7$, т.к. анионы OH⁻ связаны образавшимся слабым электролитом NH₄OH, а катионы H⁺ создают кислотную среду в растворе.

в) Al(NO₃)₃. образована многовалентным катионом, поэтому протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

1 ступень:



2 ступень:



3 ступень:

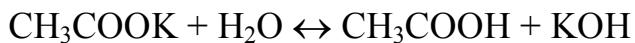


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов

водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени.)

Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролиз протекает по катиону, а реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

г) CH_3COOK образована сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой, поэтому гидролизуется по аниону:

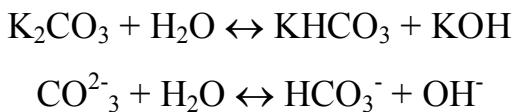


В ионной форме:

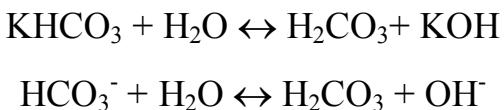


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 ступень:

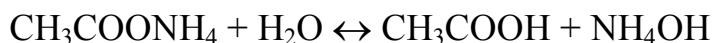


2 ступень:



Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая - слабо, о чём свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия. (Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли). Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водный раствор соли имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

д) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ образована слабым основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуется и по катиону и по аниону:



Или в ионной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота.

$$K_D(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}; K_D(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$$K_D(\text{NH}_4\text{OH}) > K_D(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной:

$$(\text{pH} = 7-8).$$

е) Al_2S_3 . Гидролиз протекает необратимо с образованием летучих и мало растворимых продуктов:



Поскольку и катионы H^+ и анионы OH^- связаны образованием малодиссоциирующих продуктов, то для данного раствора, учитывая растворимость H_2S в воде, $\text{pH} < 7$.

9.3. Задачи для самостоятельного решения

Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют водные растворы этих солей?

241. CH_3COONa , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

242. NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

243. $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2SO_4

244. CuSO_4 , AlPO_4 , ZnS

245. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CaCO_3

246. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3

247. NaClO , KNO_2 , Na_3PO_4

248. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AlPO_4 , CH_3COONa

249. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, CuSO_4

250. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, AlCl_3 , ZnS

251. Li_2S , AlPO_4 , NiSO_4

252. Na_2S , CoCl_2 , Na_2CO_3
 253. K_2CO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
 254. RbCl , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 255. NiSO_4 , CoCl_2 , RbCl
 256. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Cs_2CO_3
 257. CuCl_2 , K_2S , ZnCl_2 .
 258. Na_3PO_4 , Cs_2CO_3 , CuSO_4 .
 259. Li_2S , CoCl_2 , CH_3COONa
 260. NH_4Cl , RbCl , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
 261. AlCl_3 , ZnS , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$
 262. KNO_3 , CrCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaI
 263. ZnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2
 264. CrCl_3 , RbCl , K_2CO_3

265. Смешали равные объемы 0,01 М раствора AgNO_3 и 0,04 М раствора HI . Будет ли образовываться осадок, если произведение растворимости AgI равно $9,7 \cdot 10^{-17}$. Плотность всех растворов принять равными 1 г/мл.

266*. Определить степень диссоциации кислоты H_2S , если ее константа диссоциации равна $1,23 \cdot 10^{-13}$. При решении воспользоваться уравнением Остwalda. Рассматривать суммарное уравнение диссоциации: $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$.

267*. Определить степень диссоциации кислоты HF , если ее константа диссоциации равна $6,67 \cdot 10^{-4}$. При решении воспользоваться уравнением Остwalda.

268*. Что такое pH и pOH ? Чему равен pH 0,02 молярных растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония, если степень их диссоциации, при данных условиях равна 3,1 %?

269*. Что такое pH и pOH ? Чему равен pH 0,1 молярных растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония, если степень их диссоциации, при данных условиях равна 1,3 %?

270*. Смешали равные объемы 0,02 М раствора CaCl_2 и 0,02 М раствора KOH . Будет ли образовываться осадок, если произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равно $5,5 \cdot 10^{-6}$. Плотность всех растворов принять равными 1 г/мл.

РАЗДЕЛ 10. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

10.1. Теоретическая часть

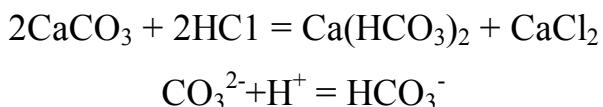
Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами и др.) (ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Определение жесткости). Воду с растворенными в ней солями называют жесткой, а совокупность свойств такой воды — жесткостью.

Жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

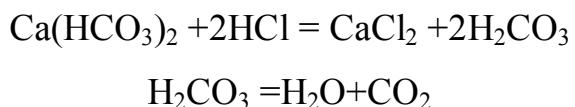
Карбонатная жесткость (J_k) — это совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней в основном гидрокарбонатов кальция, магния и железа и незначительной части их карбонатов.

В воде всегда присутствует свободная углекислота (CO_2 , H_2CO_3) и связанная углекислота в виде солей гидрокарбонатов и карбонатов. Эти формы углекислоты могут переходить друг в друга в зависимости от кислотности воды.

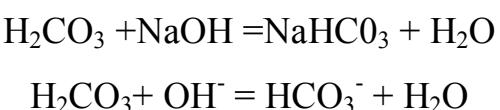
При увеличении концентрации кислот карбонаты превращаются в гидрокарбонаты:

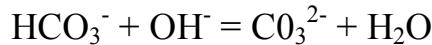


При увеличении концентрации кислоты гидрокарбонаты превращаются в свободную углекислоту (CO_2 , H_2CO_3)



При подщелачивании воды происходят обратные реакции





Карбонатная жесткость отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- , CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена кипячением, называют устранимой или временной.

Карбонатную жесткость определяют объемным методом, основанным на кислотно-основном титровании. Вода, обладающая карбонатной жесткостью, имеет щелочную реакцию из-за гидролиза содержащихся в ней гидрокарбонатов и карбонатов кальция, магния и железа, протекающего по аниону, поэтому мерой ее жесткости служит щелочность (см. выше). Последняя может быть определена титрованием, например, раствором соляной кислоты с использованием соответствующего индикатора (метиловый оранжевый и др.).

Некарбонатная жесткость ($\mathcal{K}_{нк}$) — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа.

Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии после кипячения, обуславливают так называемую постоянную или неустранимую жесткость воды ($\mathcal{K}_{нк}$). Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и др.

Общая жесткость ($\mathcal{K}_{общ}$) складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна суммарной (общей) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости.

$$\mathcal{K}_{общ} = \mathcal{K}_{\kappa} + \mathcal{K}_{нк} \quad (10.1)$$

Общую жесткость воды определяют стандартным трилонометрическим методом, основанным на способности трилона Б образовывать с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и многими другими достаточно прочные окрашенные комплексные соединения.

Единицей измерения жесткости является ммоль экв/л (ГОСТ Р 52407-2005).

В разных странах применяется различная классификация воды по величине общей жесткости (ммоль экв/л) (табл. 10.1).

Жесткость рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{K} = \frac{m}{\mathcal{E}V}, \quad (10.2)$$

где m – масса вещества, обуславливающего жесткость воды или применяемого для устранения жесткости воды, мг; \mathcal{E} – эквивалент этого вещества; V – объем воды, л;

Таблица 10.1

Классификация воды по величине общей жесткости в различных странах

Жесткость воды, ммоль/л	Справочник по гидрохимии (Россия)	Водоподготовка (Россия)	Германия	США			
0 – 1,5	Мягкая	Очень мягкая	Мягкая	Мягкая			
1,5 – 1,6		Мягкая	Средней жесткости	Умеренно жесткая			
1,6 – 2,4		Умеренно жесткая	Достаточно жесткая	Жесткая			
2,4 – 3,0		Жесткая	Жесткая				
3,0 – 3,6		Очень жесткая	Очень жесткая	Очень жесткая			
3,6 – 4,0							
4,0 – 6,0	Средней жесткости						
6,0 – 8,0							
8,0 – 9,0	Жесткая						
9,0 – 12,0							
Свыше 12,0	Очень жесткая						

Устранение или снижение жесткости воды называют *умягчением*. Это один из главных процессов водоподготовки, заключающийся в удалении из воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Существуют три основных метода умягчения: термическая обработка, химическая обработка, ионообменный метод.

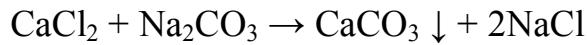
1) *Термическая обработка воды*. Сущность этого метода заключается в предварительном нагревании воды до 70-80 °C и ее кипячении. Метод позволяет устранить только временную жесткость, обусловленную наличием в воде хо-

рошо растворимых гидрокарбонатов кальция, магния и железа. При этом катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} осаждаются в виде нерастворимых соединений.

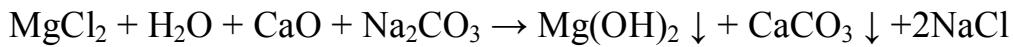


2) *Химическая обработка воды* (реагентный метод). Этот метод позволяет устранять как временную жесткость, так и постоянную. Сущность его заключается в обработке воды специальными реагентами, образующими с ионами, вызывающими жесткость, малорастворимые соединения. К числу таких реагентов относятся: сода (Na_2CO_3), негашеная (CaO) и гашеная (Ca(OH)_2) извести, различные фосфаты натрия (Na_3PO_4 , и др.).

При обработке воды известью (гашеной или негашеной) устраняется временная жесткость воды и одновременно снижается ее щелочность. Процесс называется известкованием или декарбонацией.



Для одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жесткости широкое распространение в промышленности получил *известково-содовый метод*: обработка воды смесью CaO и Na_2CO_3 .



3) *Ионообменный метод*. Это современный физико-химический метод, позволяющий не только уменьшить жесткость воды, но и достичь ее глубокой очистки. Вода после ионообменной обработки практически не содержит посторонних ионов: ни катионов, ни анионов, поэтому обладает низкой электрической проводимостью. Такая вода широко используется в электронной промышленности. Метод основан на способности некоторых веществ, нерастворимых в воде, стехиометрически обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды, растворов электролитов).

10.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Вычислить жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Решение.

1-й способ:

В 1 л воды содержится $202,5 : 500 = 0,405$ г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, что составляет:
 $0,405 : 81 = 0,005$ моль экв/л, или 5 ммоль экв/л (81 – эквивалент $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$).
Следовательно, жесткость воды 5 ммоль экв/л.

2-й способ:

$$\mathcal{K} = \frac{m}{\mathcal{E}V} = \frac{202500}{81 \cdot 500} = 5 \text{ ммоль экв/л}$$

Пример 2.

Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1 м^3 воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль экв/л?

Решение.

1-й способ:

Моль CaSO_4 равен 136,14 г; Моль эквивалентов равен половине, т. е., 68,07 г, а миллимоль эквивалентов 68,07 мг.

В 1 м^3 воды с жесткостью 4 ммоль экв/л содержится $4 \cdot 1000 = 4000$ ммоль экв, или $4000 \cdot 68,07 = 272280$ мг = 272,280 г CaSO_4 .

2-й способ:

Из формулы:

$$\mathcal{K} = \frac{m}{\mathcal{E}V}$$

следует: $m = \mathcal{K}\mathcal{E}V = 4 \cdot 68,07 \cdot 1000 = 272280$ мг 272,280 г CaSO_4 .

Пример 3.

Сколько граммов соды надо прибавить к 500 л воды, чтобы устраниć ее жесткость, равную 5 ммолъ экв/л?

Решение.

В 500 л воды содержится $500 \cdot 5 = 2500$ мг-экв, или 2,5 г-экв солей, обусловливающих жесткости воды. Для устранения жесткости следует прибавить $2,5 \cdot 53 = 132,5$ г соды (53 г -экв Na_2CO_3).

Пример 4.

Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см^3 этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось $6,25 \text{ см}^3 0,08 \text{ н.}$ раствора HCl .

Решение.

Вычисляем нормальность раствора гидрокарбоната кальция. Обозначив число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора, т. е. нормальность через x , составляем пропорцию:

$$\frac{6,25}{100} = \frac{x}{0,08} \quad x = 0,005 \text{ г-экв.}$$

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится $0,005 \cdot 1000 = 5$ ммолъ экв гидрокарбоната кальция или 5 ммолъ экв Ca^{2+} -ионов. Карбонатная жесткость воды 5 ммолъ экв/л.

$$\mathcal{K} = \frac{m}{\mathcal{E}V} = \frac{202500}{81 \cdot 500} = 5 \text{ ммолъ экв/л,}$$

где: 81 – эквивалент $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, равный половине его молекулярного веса.

10.3. Задачи для самостоятельного решения

271. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль экв/л?

272. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 600 л воды, чтобы устранить ее общую жесткость, равную 10 ммоль экв/л?

273. Какие соли обусловливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устраниć карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций.

274. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н. раствора HCl .

275. В 1 л воды содержится 36,47 ммоль ион магния и 50,1 ммоль ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?

276. В 1 л воды содержится 40,25 ммоль ионов магния и 60,5 ммоль ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?

277. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устраниć жесткость, равную 3 ммоль экв/л?

278. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль экв/л. Сколько граммов сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

279. Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.

280. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

281. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль экв/л. Сколько 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды?

282. В 1 м³ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды. К какому виду относится данная жесткость?

283. В 2 м³ воды содержится 200 г сульфата кальция. Вычислите жесткость этой воды. К какому виду относится данная жесткость?

284. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 ммоль экв/л. Сколько граммов гидрокарбоната магния содержится в 200 л этой воды? К какому виду относится данная жесткость?

285. К 1 м³ жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. На сколько миллиграмм-эквивалентов понизилась жесткость? К какому виду относится данная жесткость?

286. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия? К какому виду относится данная жесткость?

287. Сколько граммов CaSO₄ содержится в 200 л воды, если жесткость, обусловливаемая этой солью, равна 8 ммоль экв/л? К какому виду относится данная жесткость?

288. Сколько граммов CaSO₄ содержится в 400 л воды, если жесткость, обусловливаемая этой солью, равна 5 ммоль экв/л? К какому виду относится данная жесткость?

289. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость 9 ммоль экв/л. Сколько граммов гидрокарбоната кальция содержится в 500 л этой воды? К какому виду относится данная жесткость?

290. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость 6 ммоль экв/л. Сколько граммов гидрокарбоната кальция содержится в 200 л этой воды? К какому виду относится данная жесткость?

291. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением, каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.

292. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м³ воды, чтобы устраниТЬ жесткость, равную 4 ммоль экв/л? К какому виду относится данная жесткость?

293. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 0,2 м³ воды, чтобы устраниТЬ жесткость, равную 6 ммоль экв/л?

294. К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько миллиграмм-эквивалентов понизилась карбонатная жесткость?

295. К 50 л жесткой воды прибавили 14,45 г гидроксида кальция. На сколько миллиграмм-эквивалентов понизилась карбонатная жесткость?

296*. Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 1 л ее содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция?

297*. Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 2 л ее содержится 0,3 г гидрокарбоната магния и 0,4 г гидрокарбоната кальция?

298*. Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 ммоль экв/л?

299*. Сколько граммов кальцинированной соды надо прибавить к 240 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 6,25 ммоль экв/л?

300*. В 1 м³ воды содержится 240 г хлорида магния. Вычислите жесткость этой воды. К какому виду относится данная жесткость?

РАЗДЕЛ 11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

11.1. Теоретическая часть

11.1.1. Определения

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления - характерный признак ОВР.

Степень окисления (СО) – условный заряд, который можно прописать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из

предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов).

Величина СО выражается в количестве отденных или принятых электронов. Заряд одного электрона равен $-1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл. Когда электроны принимаются степень окисления отрицательна, когда отдаются – степень окисления положительная.

11.1.2. Правила расчета степени окисления (СО)

1. Сумма СО всех атомов в частице равна заряду этой частицы, а для молекулы равна нулю. В простых веществах СО всех атомов равна 0.

2. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов, например NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1).

Например, в CaO : $CO(\text{Ca}) = +2$, $CO(\text{O}) = -1$.

3. Максимальная СО равна номеру группы (для короткопериодного варианта периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева), за исключением ряда элементов, входящих в VIIIБ и IБ-подгруппы, и некоторых f-элементов. Минимальная СО неметаллов равна: $N_{\text{группы}} - 8$. Например, P^{+5} и P^{-3} , S^{+6} и S^{-2} .

4. В соединениях с ионным и ковалентно-полярным характером связи более электроотрицательным атомам соответствует более низкая СО. В бинарных ионных соединениях, атомы неметалла, как правило, проявляют минимальные СО.

ОВР – один из наиболее распространённых и важных типов реакций не только в живой и неживой природе, но и в практической деятельности человека. Главная особенность ОВР – конкуренция за электроны между окислителем и восстановителем. В любой ОВР всегда принимают участие *две пары* конкурирующих за электроны *сопряженных окислителей и восстановителей (редокс пары)*.

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе OВР приобретает электроны.

Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе OВР отдаёт электроны.

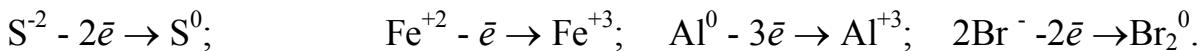
Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряжённую восстановленную форму.

При восстановлении степень окисления понижается, например:



Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдаёт электроны и переходит в сопряжённую окисленную форму.

При окислении степень окисления повышается, например:

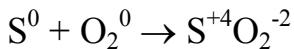


11.1.3. Классификация OВР

Существует три типа окислительно-восстановительных реакций:

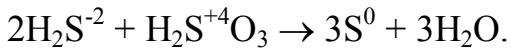
1. *Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.*

Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах, а обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



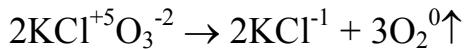
S - восстановитель; O₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



2. *Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.*

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Cl^{+5} – окислитель; O^{-2} – восстановитель.

3. *Диспропорционирование* – окислительно-восстановительная реакция, в которой атомы одного элемента одновременно повышают и понижают степень окисления.



11.1.4. Методы составления уравнений ОВР

1. Метод электронного баланса.

Данный метод является универсальным, используется для определения стехиометрических коэффициентов участников любых ОВР.

Алгоритм метода:

1. Находим атомы, у которых изменяется CO , и составляем схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов.

2. Уравниваем каждую полуреакцию, добиваясь:

- материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения)
- баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляем или вычитаем из неё необходимое количество электронов.

3. Умножаем каждую полуреакцию на коэффициенты:

- учитывающие стехиометрию исходных и образующихся молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул)
- для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов.

2. Метод электронно-ионного баланса.

OВР, протекающие в водных растворах, расплавах и других средах с образованием ионов, уравнивают методом электронно-ионного баланса. При составлении полуреакций используются ионы и (или) молекулы, присутствующие в растворе. Если вещество нерастворимо – оно записывается в недиссоциированном виде. Если атомы, у которых изменяются СО, входят в состав сразу нескольких частиц, то используются те частицы, концентрация которых преобладает.

Алгоритм метода:

1. Находим частицы, атомы которых меняют СО, и составляем полуреакции с их участием. При этом необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и влияние pH среды (сильные электролиты диссоциируют полностью, слабые кислоты – только в щелочной среде, слабые основания – только в кислой).

2. Уравниваем полуреакции, добиваясь:

- материального баланса. Для достижения материального баланса в водных растворах можно использовать молекулы H_2O , кроме того, в кислой среде – катионы H^+ , в щелочной – анионы OH^- , в нейтральной – или H^+ , или $-OH^-$ (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Использование OH^- , H_2O и H^+ для уравнивания *OВР*

Нарушение материального баланса в левой части	pH<7	pH>7
Недостаток nO^{2-} ($Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$)	$+ nH_2O \rightarrow + 2nH^+$ $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$	$+2nOH^- \rightarrow + nH_2O$ $Mn^{2+} + 8OH^- \rightarrow MnO_4^- + 4H_2O$
Недостаток mH^+ ($O_2 \rightarrow 2H_2O$)	$+mH^+$ $O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	$+mH_2O \rightarrow +mOH^-$ $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$

- баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов всех ионов и электронов в левой и правой частях уравнения). Для этого к левой части полуреакции добавляем или вычитаем из неё необходимое количество электронов.

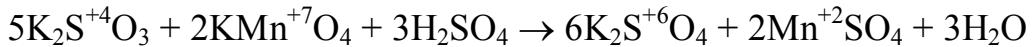
3. Умножаем полуреакции на коэффициенты, добиваясь выполнения условия: число отдаенных электронов (в полуреакции окисления) равно числу принятых электронов (в полуреакции восстановления).

4. Складываем обе полуреакции, в результате чего получаем запись уравнения в ионной форме.

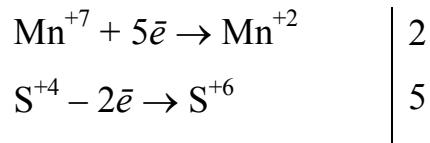
5. Добавляем к левой и правой частям ионного уравнения одинаковое количество противоионов и записываем уравнение в молекулярной форме.

Рассмотрим реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя. При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

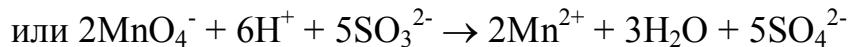
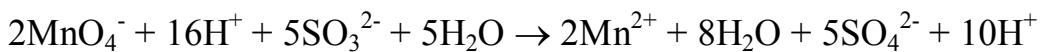
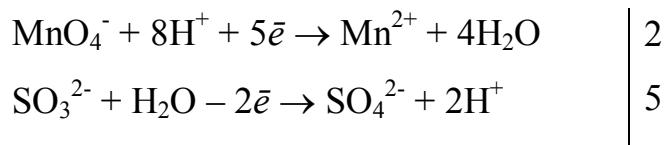
Реакции в кислой среде.



электронный баланс

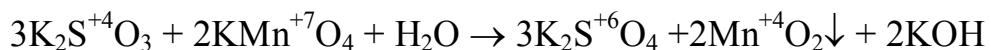


метод полуреакций

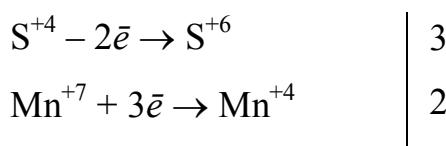


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

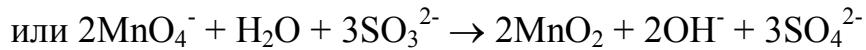
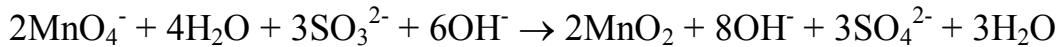
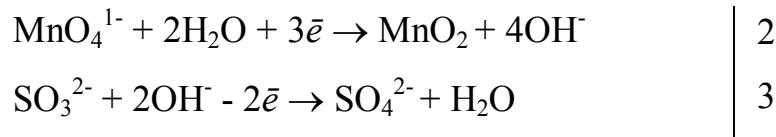
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

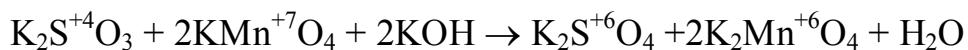


метод полуреакций:

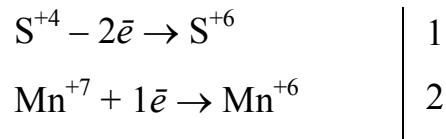


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

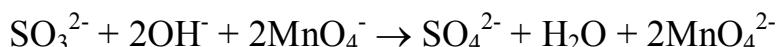
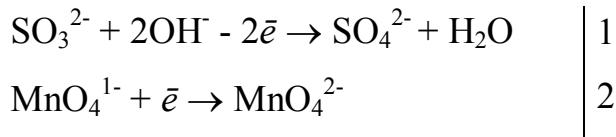
Реакции в щелочной среде.



электронный баланс

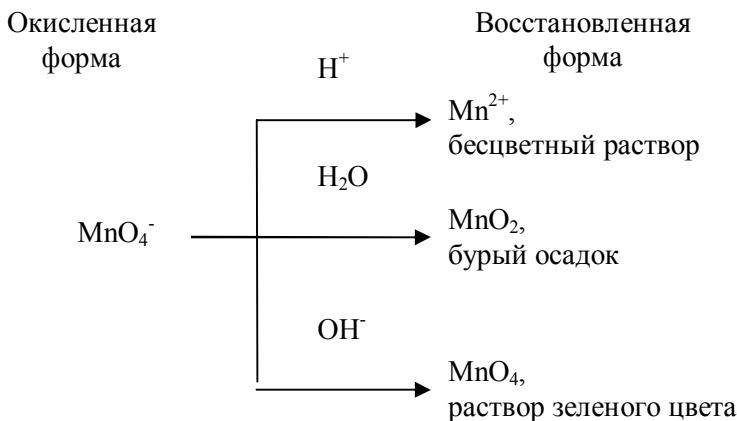


метод полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

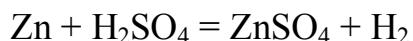
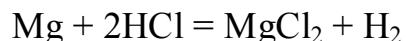
Вышерассмотренные реакции можно изобразить схематично:



11.1.5. Действие кислот на металлы

Почти все металлы окисляются кислотами. Этот окислительно-восстановительный процесс зависит как от активности металла, так и от свойств и концентрации кислоты.

Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют только те металлы, которые стоят в ряду напряжений левее водорода, т.к. роль окислителя в них играют ионы водорода, восстанавливающиеся до свободного водорода, например:



Концентрированная серная кислота окисляет при нагревании почти все металлы (не окисляются только золото, платина и некоторые редкие металлы). Окислителем является ион SO_4^{2-} , который в зависимости от активности металла восстанавливается до SO_2 (малоактивные металлы), свободной серы и даже сероводорода (H_2S) (активные металлы).

Азотная кислота, как концентрированная, так и разбавленная окисляет почти все металлы. Окислителем в азотной кислоте является ион NO_3^- . Концентрированная азотная кислота восстанавливается малоактивными металлами, например, Cu , Pb , до оксида азота (NO_2), а более активными металлами, например щелочными, щелочно-земельными, Zn , до $-\text{N}_2\text{O}$. Алюминий, железо, хром при действии на них концентрированной азотной кислоты «пассивируются».

Покрываясь, тонкой пленкой оксида они перестают после этого подвергаться действию не только концентрированных, но и разбавленных кислот.

При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например Cu, восстановление идет до NO, а при взаимодействии с более активными металлами, например Zn, Mg, возможно восстановление до N₂ и NH₃.

11.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Определите, является ли реакция окислительно-восстановительной? Если да, то в каких частицах атомы меняют CO? Рассчитайте CO этих атомов.

- а) CuSO₄ + Zn = Cu + ZnSO
- б) 2KMnO₄ + 3K₂SO₃ + H₂O = 2MnO₂ + 3K₂SO₄ + 2KOH
- в) CaC₂ + 2H₂O = Ca(OH)₂ + C₂H₂
- г) (NH₂)₂CO + H₂O = 2NH₃ + CO₂

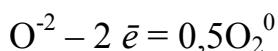
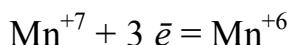
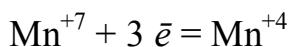
Решение.

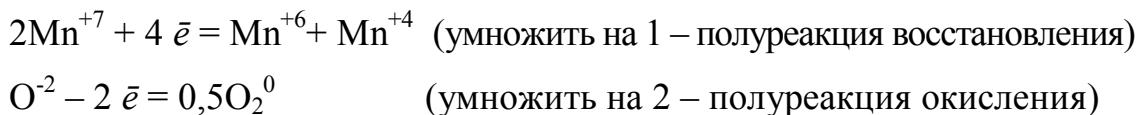
Окислительно-восстановительными являются реакции а), б) и в), так как в них участвуют молекулы, атомы которых меняют CO.

Пример 2.

Уравнять ОВР методом электронного баланса.

Решение.



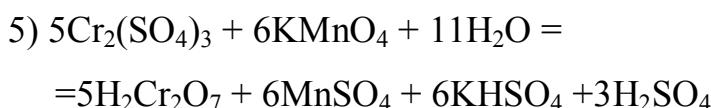
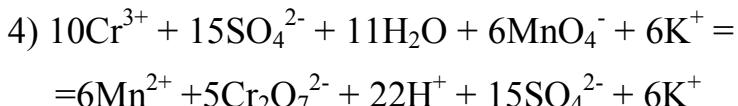
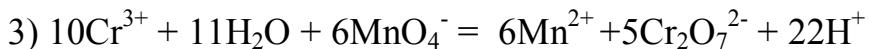
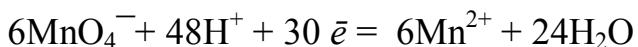
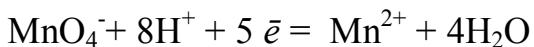
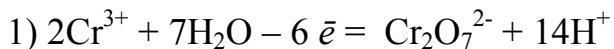


Пример 3.

Уравнять ОВР методом электронно-ионного баланса.



Решение.



11.3. Задачи для самостоятельного решения

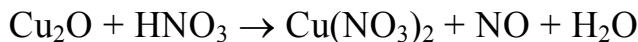
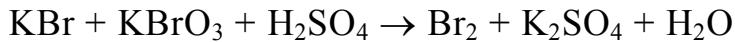
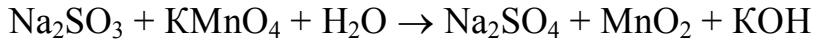
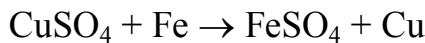
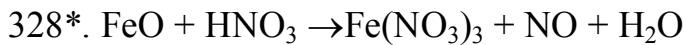
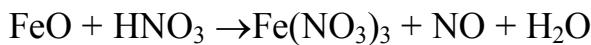
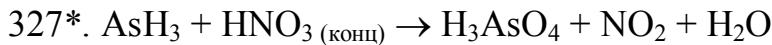
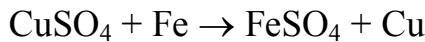
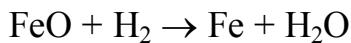
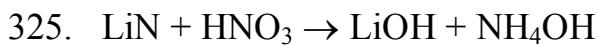
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. К какому типу они относятся?



306. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
307. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
308. $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
309. $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{HI}$
310. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
311. $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
312. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
313. $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
314. $\text{Ti} + \text{HCl} \rightarrow \text{TiCl}_3 + \text{H}_2 \uparrow$
315. $\text{K}_2\text{S} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} \downarrow + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
316. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
317. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
318. $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
319. $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaOI} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
320. $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
321. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HCIO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

Какие из приведенных реакций, протекающих по схемам, являются окислительно-восстановительными? Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

322. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O},$
 $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O},$
 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
323. $\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
324. $\text{NH}_3 + \text{NaClO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$



РАЗДЕЛ 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

12.1. Теоретическая часть

12.1.1. Электрохимическая цепь

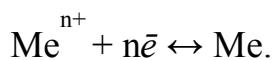
Особенностью ОВР является возможность пространственного разделения процессов окисления и восстановления, если проводить реакцию в электрохимической ячейке. При этом удаётся осуществить перенос электронов через металлический проводник, а ионов через электролит. Можно измерить величину,

электродвижущей силы (ЭДС), непосредственно связанной с электрохимической работой ($A_{\text{эх}}$).

Для химической системы в состоянии равновесия между максимальной полезной электрохимической работой и изменением свободной энергии Гиббса имеется соотношение:

$$\Delta G = -A_{\text{эх}} \quad (12.1)$$

Рассмотрим устройство и работу электрохимической цепи на примере элемента Даниэля (рис. 12.1). Он состоит из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, и медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди. Электроды соединены металлическим проводником, а растворы – солевым мостиком (трубкой, заполненной концентрированным раствором электролита, например, KCl). Один конец трубки погружен в раствор ZnSO_4 , другой в CuSO_4 . При погружении металлического проводника в раствор, содержащий катионы того же самого металла, устанавливается динамическое равновесие между катионами Me^{n+} , находящимися в растворе, и атомами М на поверхности электрода:



Часть атомов Me в виде катионов Me^{n+} переходит в раствор, в то время, как электроны остаются на поверхности электрода. В результате пространственного разделения зарядов противоположного знака на границе электрод – раствор образуется разность потенциалов – двойной электрический слой. Величина электрического потенциала электрода называется электродным потенциалом и обозначается $E_{\frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}}}$. Она зависит от природы металла, температуры,

стока раствора и концентрации катионов Me^{n+} . Чем активнее металл, тем отрицательней его электродный потенциал. Для того, чтобы в электрохимической цепи протекала окислительно-восстановительная реакция, необходимо, чтобы электроды были соединены проводником, а растворы – солевым мостиком. В

в этом случае электроны перемещаются от электрода с меньшим потенциалом (Zn) к электроду с большим потенциалом (Cu).

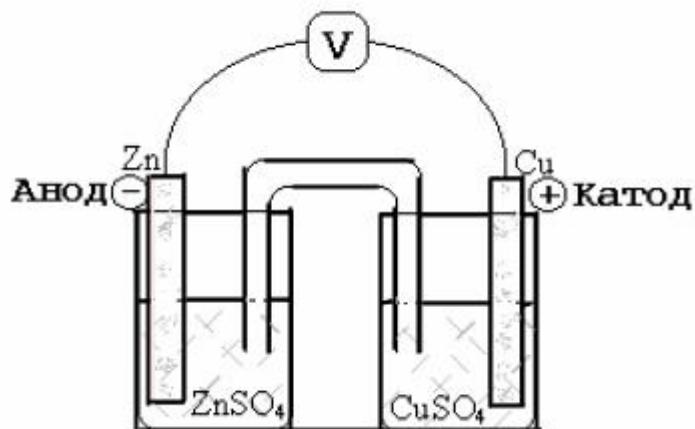
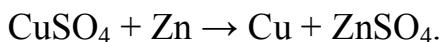


Рис.12.1. Схема устройства элемента Даниэля.

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом. В данном случае это цинковая пластина: $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$.

Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется катодом. В данном случае это медная пластина: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$.

Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе:



В гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно. Гальванические элементы применяются в качестве химических источников тока. В сокращённой записи анод всегда записывается слева. После разделительной черты указывается состав и концентрация раствора (C_1) в прианодном пространстве, далее – состав раствора в солевом мостике, затем состав и концентрация раствора в прикатодном пространстве (C_2) и материал катода. Например сокращенная запись элемента Даниэля-Якоби выглядит следующим образом:



Электрический потенциал – работа внешних электростатических сил по перемещению единичного положительного заряда из точки с $E = 0$ в данную точку.

Абсолютные потенциалы $E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}$ измерить невозможно. Разность потенциалов катода и анода в гальваническом элементе (ЭДС гальванического элемента) можно определить экспериментально, например, если включить в электрохимическую цепь вольтметр с очень высоким внутренним сопротивлением.

Электродвижущая сила гальванического элемента – это максимальная работа, совершаемая электрохимической цепью при перемещении единичного отрицательного заряда по внешней цепи от анода к катоду.

Например, в элементе Даниэля при стандартных условиях $E_{\text{ЭДС}}$ – работа по перемещению единичного отрицательного заряда от Zn-анода к Cu-катоду.

ЭДС гальванического элемента Даниэля-Якоби, измеренная при стандартных условиях, равна:

$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} - E_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = 1,1 \text{ В}$$

Энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе и ЭДС гальванического элемента связаны соотношением:

$$-\Delta G = A_{\text{ox}} = QE_{\text{ЭДС}} = neN_A E_{\text{ЭДС}} = nFE_{\text{ЭДС}}, \quad (12.2)$$

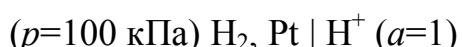
где $Q = neN_A$ – общий заряд n моль электронов, прошедших от анода к катоду, e – заряд одного электрона, N_A – число Авогадро, F – число Фарадея, фундаментальная постоянная, равная заряду одного моля электронов.

Число Фарадея F – это:

$$F = e \cdot N_A = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96484,6 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \approx 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$$

С целью определения направления протекания и глубины реакции необходим стандартный электрод сравнения (поскольку величину стандартного по-

тенциала $E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}^0$ измерить или рассчитать нельзя). В качестве стандартного выбран водородный электрод, представляющий собой платиновую фольгу, покрытую платиновой чернью и частично погружённую в раствор, содержащий ионы H^+ . Газообразный водород пропускается через электролитическую ячейку так, что платиновый электрод контактирует и с раствором, и с газом. В результате адсорбции водорода платина понижает энергию активации процесса превращения водорода в соответствующие ионы, и электрод становится обратимым. В сокращенной записи стандартный водородный электрод обозначается:



На нем протекает полуреакция: $2H^+ + 2e = H_2$ При активности ионов H^+ , $a(H^+) = 1$; давлении H_2 , $p(H_2) = 100$ кПа и температуре 298 К принимается, что электродный потенциал стандартного водородного электрода (СВЭ) равен нулю.

Стандартный электродный потенциал металла – это ЭДС электрохимической цепи, в которой одним из электродов является данный металл, а другим является СВЭ.

По величине этого потенциала металлы принято располагать в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы присоединяют обратно электроны).

2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его, т.е. восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и сам превращаясь в ионы.

3. Только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (H), способны вытеснять его из растворов кислот (например, Zn, Fe, Pb, но не Cu, Hg, Ag).

12.1.2. Уравнение Нернста

В случае неравенства активности ионов металла в растворе единице для определения величины электродного потенциала используется уравнение Нернста:

$$E_{\frac{Me^{n+}}{Me}} = E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}], \quad (12.3)$$

где: $E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}$ – потенциал на границе металл-раствор соли металла, В;

$E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}^0$ – стандартный потенциал (при $[Me^{n+}] = 1$), В; (Приложение Д)

$[Me^{n+}]$ – концентрация катионов металла в растворе.

При стандартной температуре ($T=298\text{K}$) уравнение Нернста часто записывается в следующем виде:

$$E_{\frac{Me^{n+}}{Me}} = E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (12.4)$$

ЭДС гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов, определяется как разность их потенциалов:

$$E = E_{\frac{MeI^{n1+}}{MeI}} - E_{\frac{Me2^{n2+}}{Me2}} = \left(E_{\frac{MeI^{n1+}}{MeI}}^0 - E_{\frac{Me2^{n2+}}{Me2}}^0 \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[MeI^{n1+}]^{\frac{1}{n1}}}{[Me2^{n2+}]^{\frac{1}{n2}}} \quad (12.5)$$

при $E_{\frac{MeI^{n1+}}{MeI}} > E_{\frac{Me2^{n2+}}{Me2}}$.

12.1.3. Электролиз

Реакции, протекающие в гальванических элементах, являются самопроизвольными, то есть не требуют затраты работы на проведение процесса

$(\Delta G < 0)$. При электролизе окислительно-восстановительная реакция протекает под внешним воздействием в направлении противоположном самопроизвольному ($\Delta G > 0$).

Электролизом называется процесс разложения вещества электрическим током.

Технически электролиз проводят в приборах или установках, называемых электролизерами. Их основным конструкционным элементом являются электроды, соединенные с полюсами источника постоянного электрического тока. Так же как и в гальваническом элементе, катодные процессы носят восстановительный характер, а анодные – окислительный. Для того, чтобы на катоде мог идти процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления, первый присоединяют к отрицательному полюсу, а второй – к положительному.

Для оценки вероятного процесса на катоде и аноде при электролизе растворов с использованием инертного (нерасторимого) анода (например, графита, угля, платины, иридия) используют следующие правила.

1. На аноде:

- а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- , образуется O_2 ;
- б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- – образуются соответственно Cl_2 , Br_2 , I_2 .

2. На катоде образуются:

- а) при электролизе растворов, содержащих ионы металлов, расположенных в ряду напряжений левее Al образуется H_2 ;
- б) если ионы расположены в ряду напряжений правее водорода, то образуются металлы;
- в) если ионы расположены в ряду напряжений между Al и H_2 , то на катоде могут протекать конкурирующие процессы – восстановление как металлов, так и водорода;
- г) если водный раствор содержит катионы различных металлов, то их восстановление протекает в порядке уменьшения величины стандартного элек-

тродного потенциала (справа налево по ряду напряжений металлов). Восстановительные свойства металлов удобно сравнивать, используя электрохимический ряд напряжений.

При электролизе аналогичных расплавов на катоде восстанавливаются все катионы (восстановление протекает в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала), а на аноде окисляются все анионы.

Если при электролизе растворов электролитов используется анод, сделанный из того же металла, соль которого находится в растворе, то на аноде не окисляются никакие анионы, а сам материал анода постепенно растворяется, посыпая в раствор ионы и отдавая электроны источнику тока. На катоде происходит восстановление ионов металла, а количество раствора соли металла не меняется в течение всего процесса.

12.1.4. Законы Фарадея

Количественные законы электролиза, открытые М. Фарадеем, выражают связь между количеством прошедшего через электролит электричества, массой и химической природой веществ, претерпевших превращение на электродах.

1. *Массы (m) веществ выделяемых на электродах при электролизе пропорциональны количеству электричества (q) прошедшего через электролит.*

2. *Массы различных веществ, подвергшихся электрохимическому превращению в результате прохождения через электролит одного и того же количества электричества, пропорциональны химическим эквивалентам (\mathcal{E}) этих веществ.*

3. *Для выделения из раствора электролита одного грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор $F=96500$ Кл электричества.*

Математически законы Фарадея можно записать в виде одного уравнения:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} q = \frac{M}{nF} q = kq \quad (12.6)$$

(коэффициент $k = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{M}{nF}$ называется электрохимическим эквивалентом).

Законы Фарадея записываются также в другой форме:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It = \frac{M}{nF} It = kIt \quad (12.7)$$

В случае определения объема выделившегося газа (на катоде, аноде) при электролизе используется следующая формула:

$$V = \frac{\mathcal{E}}{F} It = \frac{V_M}{nF} It = kIt \quad (12.8)$$

В приведенных уравнениях:

m – масса восстановленного или окисленного вещества, кг;

I – сила тока, пропускаемого через электролизер, А;

M – молярная масса восстановленного или окисленного вещества, кг/моль;

V – объем выделившегося газа, м³;

$V_M = 2,24 \cdot 10^{-2}$ м³ – объем, занимаемый 1 молем газа при нормальных условиях.

12.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди с использованием:

- а) инертных электродов;
- б) медных электродов.

Решение.

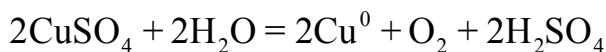
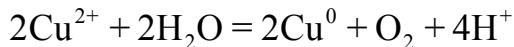
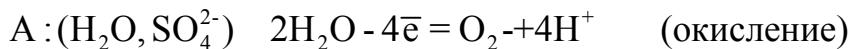
CuSO₄ диссоциирует в растворе по уравнению: CuSO₄ ⇌ Cu²⁺ + SO₄²⁻

- а) для инертных электродов:

На катоде происходит восстановление ионов меди и образуется медь по реакции: Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu⁰, т.к. Cu расположен в ряду напряжений правее водорода.

На аноде окисляется вода и образуется кислород по реакции: 2H₂O – 4e⁻ = O₂ ↑ + 4H⁺.

Составляем уравнения полуреакций:

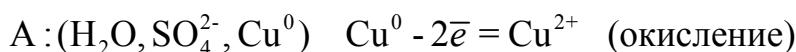
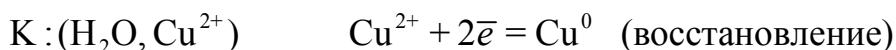


б) для медных электродов:

Медь выделяется на катоде, анод растворяется, а количество $CuSO_4$ в растворе в течении всего процесса остается неизменным.

Таким образом, на катоде так же как и в случае инертных электродов восстанавливается медь: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$, а на аноде происходит окисление меди (растворение анода) по реакции: $Cu^0 - 2\bar{e} = Cu^{2+}$

Составляем уравнения полуреакций:



Пример 2.

Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава хлорида калия.

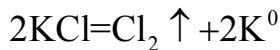
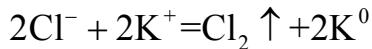
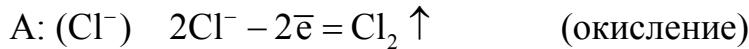
Решение.

KCl в расплаве диссоциирует по уравнению: $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$

На катоде происходит восстановление ионов калия и образуется калий по реакции: $K^+ + \bar{e} = K^0$.

На аноде окисляются ионы хлора и образуется хлор по реакции: $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2 \uparrow$.

Составляем уравнения полуреакций:



Пример 3.

Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе:

а) расплава гидроксида калия;

б) раствора гидроксида калия с инертными (нерасторимыми) электродами.

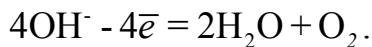
Решение.

KOH диссоциирует по уравнению: KOH \rightleftharpoons K⁺ + OH⁻

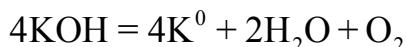
а) для расплава гидроксида калия:

На катоде происходит восстановление ионов калия и образуется калий по реакции: K⁺ + \bar{e} = K⁰.

На аноде окисляются анионы OH⁻ и образуется кислород по реакции:

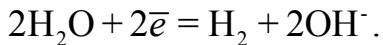


Составляем уравнения полуреакций:



б) для раствора гидроксида калия с инертными (нерасторимыми) электродами:

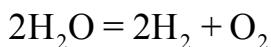
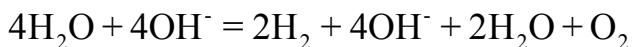
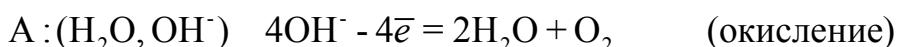
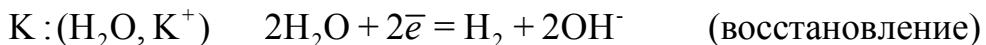
Так как калий расположен в ряду напряжений левее водорода, то на катоде происходит восстановление воды и образуется водород по реакции:



На аноде окисляются анионы OH^- и образуется кислород по реакции:

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

Составляем уравнения полуреакций:



Таким образом электролиз раствора гидроксида калия сводится к электролизу воды.

Пример 4.

Определить массу металлического никеля, выделившегося на катоде при пропускании через раствор сульфата никеля NiSO_4 тока силой 5 ампер в течение 10 минут?

Решение.

Воспользовавшись формулой (12.7), запишем:

$$m = \frac{M}{nF} It = \frac{58,69}{2 \cdot 96500} \cdot 5 \cdot 600 = 0,91 \text{ г}$$

В указанной формуле:

$M=58,69$ г/моль – молярная масса никеля;

$n=2$ – число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;

$I=5$ А – сила тока, пропускаемого через электролизер;

$t = 10 \cdot 60 = 600$ с – время протекания тока.

Пример 5.

При электролизе раствора сульфата меди подается ток силой 10 А и используется медный анод массой 9 г. Сколько времени может протекать электролиз до полного растворения анода?

Решение.

Воспользуемся формулой (12.7). Выразим из нее время:

$$t = \frac{mnF}{MI} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 96500}{63,52 \cdot 10} = 2734,5 \text{ с} = 45,6 \text{ мин}$$

В указанной формуле:

$M=63,5$ г/моль – молярная масса меди;

$n=2$ – число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;

$I=10$ А – сила тока, пропускаемого через электролизер;

$m=9$ г – масса анода (масса меди, которая восстановится на катоде).

Пример 6.

Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 8 А, чтобы получить 10 л водорода (при н. у.)?

Решение.

Воспользовавшись формулой (12.8), выразим из нее время:

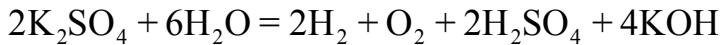
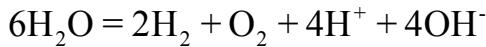
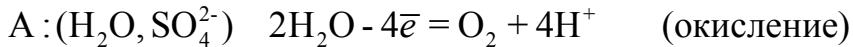
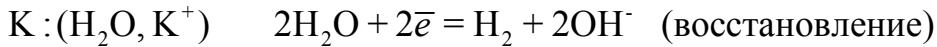
$$t = \frac{VnF}{V_M I} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 96500}{22,4 \cdot 8} = 10770 \text{ с} = 180 \text{ мин.}$$

Пример 7.

Сколько граммов KOH образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение.

При электролизе K_2SO_4 на катоде и аноде протекают следующие процессы:



Из уравнения реакции видно, что $n=4$, соответственно на один моль кислорода выделяется 4 моля КОН. 11,2 л кислорода составляют $\frac{11,2}{22,4}=0,5$ моль. Тогда КОН образуется 2 моль или $2 \cdot M = 2 \cdot 56 = 112$ г, где $M=56$ г/моль – молярная масса гидроксида калия.

Пример 8.

Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен – 2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в моль/л.

Решение.

Стандартный потенциал магния берем из приложения Д.

Задача решается на основании уравнения Нернста (12.4):

$$E_{\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}}} = E_{\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Mg}^{2+}]$$

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\lg [\text{Mg}^{2+}] = -1,3793 \quad [\text{Mg}^{2+}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

12.3. Задачи для самостоятельного решения

331. Электролиз водного раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 3 А в течение 1 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся на электродах веществ.

332. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора $MgSO_4$. В обоих случаях анод угольный. Сколько газа выделится на аноде, если пропустить 1000 Кл электричества?

333. При электролизе водного раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 300 см³ кислорода, измеренного при н.у. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

334. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора K_2SO_4 при силе тока 10 А в течение 2 ч?

335. Электролиз водного раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 2 ч. Потом силу тока увеличили до 5 А и электролиз проводили еще в течении 1 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?

336. Составить уравнения электролиза водного раствора $NaOH$ и расплава $NaOH$.

337. Электролиз водного раствора сульфата калия проводили в течение 2 ч, в результате чего выделилось 8 л газа, измеренного при н.у. Вычислите силу тока.

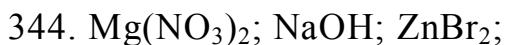
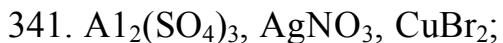
338. При электролизе водных растворов $Mg(NO_3)_2$ и $ZnCl_2$, соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,5 г газа, измеренного при нормальных условиях. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде; на анодах?

339. Сколько будет продолжаться процесс рафинирования меди при силе тока 10 А и массе анода 1 кг?

340. Вычислите массу серной кислоты, образующейся возле анода при электролизе водного раствора Na_2SO_4 , если на аноде выделяется 2 л газа,

измеренного при н.у.? Укажите вещество, выделяющееся на катоде, и вычислите его массу.

Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе следующих водных растворов в случае угольного анода:



346. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава LiCl . Расчитать напряжение разложения этой соли.

347. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава MgCl_2 . Расчитать напряжение разложения этой соли.

348. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава KCl . Расчитать напряжение разложения этой соли.

349. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава KOH . Расчитать напряжение разложения гидроксида.

350. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,02 В меньше его стандартного электродного потенциала.

351. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (в моль/л) потенциал медного электрода будет в 2 раза меньше его стандартного электродного потенциала.

352. Марганцевый электрод в водном растворе сульфата марганца имеет потенциал $-2,0$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} в моль/л.

353. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 оставил 20 % от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ в моль/л?

354. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо было бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

355. Составьте схемы двух гальванических элементов в одном из которых цинк был бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

356*. Медный и кобальтовый электроды опущены соответственно в растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми?

357*. При какой концентрации ионов Cu^{2+} в моль/л значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциальну водородного электрода?

358*. Составьте схему и напишите электронные уравнения электродных процессов гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, погруженных, первый в 0,001 н., а второй – в 0,01 н. растворы AgNO_3 . Вычислите ЭДС данного элемента.

359*. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов гальванического элемента, состоящего из серебряного электрода, погруженного в 0,001 н. раствор AgNO_3 , и второго, медного, погруженного в 0,1 н раствор CuSO_4 . Вычислите ЭДС данного элемента.

360*. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод - в 0,01 М растворе сульфата никеля. Вычислите ЭДС данного элемента.

РАЗДЕЛ 13. КОРРОЗИЯ

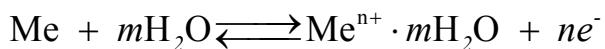
13.1. Теоретическая часть

13.1.1. Классификация коррозионных процессов

Коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с рабочей средой (чаще жидкой или газообразной).

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей, электролитически проводящей средой.

Электрохимическая коррозия имеет место в водных растворах, а также во влажной атмосфере. Сущность ее в том, что ионы металла на поверхности детали, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды. Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов. Одновременно слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе металл – вода обуславливает скачок потенциала, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла и уменьшаясь при осаждении ионов из раствора на металле. Процесс растворения металла можно выразить реакцией вида:



Образовавшийся двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и система металл – раствор приходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии между металлом и раствором возникает устойчивая разность потенциалов (с скачок потенциала), называемая равновесным электродным потенциалом металла. При этом количество ионов

переходящих в раствор и осаждающихся на металле одинаково, а скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии (разрушения металла) не происходит.

Величина этого потенциала рассчитывается в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\frac{Me^{n+}}{Me}} = E_{\frac{Me^{n+}}{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[Me^{n+} \right]^n$$

Металлы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала. Ионы металла, взаимодействуя с OH-ионами, образуют гидроксиды, нерастворимые в воде, которые называют ржавчиной, а процесс их образования – ржавлением. В зависимости от структуры коррозия имеет разное проявление: при однородном металле – коррозия происходит равномерно по всей поверхности. При неоднородном металле – коррозия избирательная и называется точечной. Это явление наиболее опасно, так как приводит к быстрой порче всего изделия.

Растворение металла в электролите может идти по двум различным механизмам: химическому и электрохимическому.

Химический механизм реализуется в виде химической реакции, одинаково проходящей на всей поверхности металла без миграции свободных электронов в металле. Так растворяются, например, железо, хром и иные чистые металлы в водном растворе H₂SO₄:



Электрохимический механизм растворения реализуется в виде двухстадийной реакции, протекающей с участием свободных электронов, причем ионизация атомов металла и восстановление окислителя коррозионной среды, проходят в двух различных актах, а их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Таким образом, при электрохимическом взаимодействии окислитель лишь заимствует валентные электроны у металла, но не вступает с ним в химическое взаимодействие.

Гетерогенность поверхности металла приводит к разделению ее на **анодные** – с более отрицательными значениями электродного потенциала (E_a) и **катодные** – с более положительными значениями электродного потенциала (E_k) участки. Степень гетерогенности поверхности металла характеризуются разностью электродных потенциалов анодных и катодных участков, то есть $E_k - E_a > 0$.

Процесс электрохимической коррозии термодинамически вероятен, если в коррозионной среде присутствует окислитель, электродный потенциал которого положительнее электродного потенциала металла.

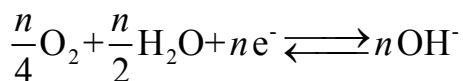
Электрохимическое растворение металла, идущее по гетерогенно-электрохимическому пути можно представить состоящим из трех основных процессов:

а) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и свободных электронов на анодных участках:

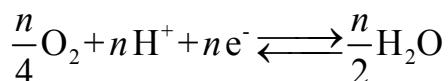


б) процесса перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите.

в) катодного процесса – присоединения (ассимиляции) электронов какими-либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках, например при участии кислорода в нейтральной или щелочной среде:



или в кислой среде:



Пассивация – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса.

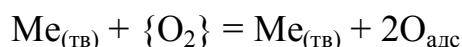
К переходу в пассивное состояние склонны Fe, Cr, Ni, Ti, Al и многие другие металлы.

Как правило, пассивное состояние наступает при контакте металлов с сильными окислителями: кислородом, пероксидом водорода, ионами хромата CrO_4^{2-} , бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и другими. Для титана – это вода.

Химическая коррозия – *самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их взаимодействия с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя – пространственно неразделенные процессы.*

Химическая коррозия может происходить за счет взаимодействия металла с газовой средой при отсутствии влаги, при воздействии на металлические материалы атмосферы раскаленных газов или жидкостей, не являющихся электролитами (нефть, бензин и т.д.). Продуктом коррозии являются оксиды металла.

Начальная стадия процесса взаимодействия металла с коррозионной средой – хемосорбция окислителя (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) на поверхности металла, например:



При наличии химического сродства между металлом и окислителем реализуется вторая стадия взаимодействия металла с коррозионной средой – переход хемосорбированной пленки в оксидную. Этот процесс может быть условно описан реакцией вида:



Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка может замедлять процесс коррозии, вследствие торможения подвода окислителя к поверхности окисляющегося металла. В этом случае пленка обладает *защитными свойствами*.

13.1.2. Скорость коррозии

Скоростью коррозии называется количество окисленного металла с единицы поверхности конструкции (детали) в течении определенного времени. Величина контролируемой поверхности принимается равной 1 м², а продолжительность действия коррозии оценивается в течение срока, равного году. Соответственно, размерность скорости коррозии будет: г/(м² год).

$$v_{\text{кор}}(\text{г}/(\text{мм год})) = \frac{m}{S \cdot \tau} \quad (13.1)$$

Иногда в технической литературе приводится величина скорости коррозии металлов, измеряемая в мм/год. Следует отметить, что обе количественные характеристики скорости коррозии взаимосвязаны, то-есть зная одну можно расчитать другую, пользуясь следующим соотношением:

$$v_{\text{кор}}(\text{мм /год}) = \frac{v_{\text{кор}}(\text{г}/(\text{мм год}))}{\rho} = \frac{m}{S \cdot \tau \cdot \rho} \quad (13.2)$$

13.1.3. Защита от коррозии

1) Контролируемые и защитные атмосферы.

В качестве защитных атмосфер используются газовые среды из технически чистого азота, гелия, аргона и других инертных газов. В ряде случаев для защиты металла от окисляющего действия газообразной среды используют вариант вакуумирования рабочего пространства промышленного агрегата, например нагревательной печи.

Кроме вышеуказанных приемов защиты металлических материалов от окисления при высоких температурах, используют так называемые контролируемые атмосферы – газообразные смеси с контролируемым значение окислительного потенциала (содержания кислорода).

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются: азот и влажный водород (N₂+H₂/H₂O); азот, моно- и диоксид углерода(N₂+CO/CO₂); азот, влажный водород, моно – и диоксид углерода (N₂+H₂/H₂O+CO/CO₂); азот, моно- и диоксид углерода, метан, водород

(N_2 , CO/CO_2 , CH_4/H_2); эндогаз (20 % CO ; 40 % H_2 ; <1 % CH_4 ; N_2 (ост.)); экзогаз (10 % CO ; 16 % H_2 ; <0,05 % CO_2 ; 1,5 % CH_4 ; N_2 (ост.));

2) Легирование.

При осуществлении легирования легирующие добавки вводят в защищаемый материал на этапе его выплавки, в результате чего происходит более или менее равномерное распределение последних в объеме защищаемого материала. Легирующие элементы создают защитную оксидную пленку на поверхности металла.

3) Поверхностное легирование (алитирование, термохромирование, силицирование)

Поверхностное легирование – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла.

Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих коррозионную стойкость металла.

4) Неорганические неметаллические покрытия.

К неорганическим неметаллическим покрытиям относятся силикатные (эмалевые), оксидные, фосфатные покрытия.

5) Применение устойчивых металлов и сплавов.

а) с повышенной термодинамической устойчивостью, например медь и сплавы на ее основе (латуни и бронзы), являющиеся достаточно устойчивыми в морской воде ($E^{\theta}_{Cu} = +0,35$ В);

б) склонные к пассивированию: алюминий ($E^{\theta}_{Al} = -1,67$ В), пассивирующийся в кислородосодержащих средах с образованием оксидной пленки из Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (устойчив в средах с $\text{pH} = 3-9$); его коррозионная устойчивость понижается при наличии в нем катодных или анодных включений; титан ($E^{\theta}_{Ti} = -1,63$ В), обладающий склонностью к переходу в пассивное состояние в нейтральных и окислительных средах, например в морской воде; никель ($E^{\theta}_{Ni} = -0,25$ В), который в сильноокислительных средах пассивируется; устойчив в щелочах различных концентраций, в растворах многих солей, в атмосфере и в природных водах;

в) покрывающиеся защитными пленками вторичных, труднорастворимых продуктов коррозии (Zn в H_2O , Pb в сульфатных растворах).

6) Удаление из электролита деполяризатора-кислорода (деаэрация электролита, обескислороживание).

Деаэрируют воду, использующуюся для охлаждения паровых котлов, турбин, систем охлаждения металлургических агрегатов, термических печей и т.д.

7) Введение в электролит различных добавок, замедляющих течение коррозии.

Причина торможения коррозионного процесса в этом случае – торможение анодного процесса за счет введения в электролит веществ – пассиваторов (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.).

8) Создание на поверхности металлических материалов защитных металлических покрытий: (Zn , Cd , Ni , Pb - покрытия на поверхности стальных изделий).

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на катодные и анодные.

Катодные покрытия из Pb , Cu , Ni , созданные на поверхности стальных изделий, защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала больше, чем у стали ($E_n > E_{Fe}$). Поэтому главное, предъявляемое к ним требование - их сплошность и беспористость.

Анодные покрытия получают нанесением на стальные изделия Zn и Cd . Ввиду того, что $E_n < E_{Fe}$, такие покрытия защищают изделие электрохимически, участвуя в анодном процессе вместо защищаемого стального изделия.

9) Электрохимические способы защиты:

9.1) Катодная защита.

Метод основывается на явлении катодной поляризации: защищаемое металлическое изделие (например, подземный продуктопровод) с помощью внешнего источника тока (катодной станции-выпрямителя) заполяризовывается до потенциала анода. В этом случае оба электрода – анод (металл) и катод (O_2)

или H^+) достигают одного и того же значения электродного потенциала и коррозия становится термодинамически маловероятной.

9.2) Протекторная защита.

Метод также основан на явлении катодной поляризации, но без участия внешнего источника электрического тока. В этом случае к защищаемой конструкции присоединяют металл (протектор) с меньшим, чем у защищаемого электродным потенциалом. Протектор, растворяясь в коррозионной среде, снабжает конструкцию электронами, катодно заполяризовывая ее. Протектор периодически возобновляется. В качестве протектора используют магний цинк и их сплавы. Протекторная защита организуется тогда, когда получение энергии извне затруднено или экономически не целесообразно.

9.3) Анодная защита.

Принцип анодной защиты состоит в том, что защищаемую конструкцию присоединяют к положительному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательный электрод – к отрицательному. При этом происходит смещение электродного потенциала защищаемой конструкции в пассивную область.

13.2. Примеры решения задач

Пример 1.

Толщина химического реактора, изготовленного из толстой стали в течение месяца уменьшилась на 0,02 мм. Определить удельную величину коррозии. Плотность стали составляет $7,85 \text{ г}/\text{см}^3$

Решение.

В соответствии с формулами (13.1) и (13.2) удельная скорость коррозии материала химического реактора составит:

$$v_{kor(g/(мм год))} = v_{kor(мм/год)} \cdot \rho \cdot 10^3 = 0,02 \cdot 12 \cdot 7,85 \cdot 10^3 = 18,84 \text{ г}/(\text{мм год})$$

Для решения задач данного раздела следует использовать теоретические положения, приведенные в разделах 11 и 12, а так же справочные данные из приложения Д.

13.3. Задачи для самостоятельного решения

361. Какое покрытие железа, оловянное или цинковое устойчиво к атмосферной коррозии при нарушении целности покрытия? Выводы подтвердите цифровыми данными.

362. Какое покрытие кобальта, оловянное или цинковое, устойчиво к атмосферной коррозии при нарушении целности покрытия? Выводы подтвердите цифровыми данными.

363. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении целности покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

364. Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

365. Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

366. Приведите пример протекторной защиты цинка в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

367. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

368. Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия меди. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

369. Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

370. Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия свинца. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

371. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

372. Железное изделие покрыли хромом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

373. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

374. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях.

375. Железное изделие покрыли медью. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях.

376. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили: в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярное уравнения соответствующей реакции.

377. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

378. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку стальной проволоки на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

379. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

380. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

381. Две железные пластины, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее об-

разуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

382. Две кадмиеевые пластиинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок.

383. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

384. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если цельность слоя нарушена? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

385. Какие металлы можно использовать для катодного и анодного покрытий для изделий из хрома?

386*. Какие металлы можно использовать для катодного и анодного покрытий для изделий из кадмия?

387*. Какие металлы можно использовать для катодного и анодного покрытий для изделий из свинца?

388*. Как протекает атмосферная коррозия кадмия, покрытого слоем никеля, если цельность слоя нарушена? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

389*. Как протекает атмосферная коррозия меди, покрытой слоем олова, если цельность слоя нарушена? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

390*. Как протекает атмосферная коррозия свинца, покрытого слоем никеля, если цельность слоя нарушена? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

РАЗДЕЛ 14. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНИКЕ

14.1. Теоретическая часть

14.1.1. Классификация полимеров

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, которые находят широчайшее применение в самых различных сферах деятельности человечества: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, во всех видах транспорта. Полимеры отличаются от обычных низкомолекулярных соединений большой длиной и гибкостью макромолекул, что придаёт полимерам свойство высокоэластичности, т.е. способности к большим (порядка нескольких сотен процентов) обратимым деформациям. Твёрдые полимерные тела – пластики сочетают высокие модули упругости, сопоставимые по величине с моделями упругости обычных твёрдых тел (неорганическое стекло, металлы, керамика), с высокими разрывными удлинениями (на порядок большими, чем у обычных твёрдых тел). Поэтому полимерные тела менее склонны к хрупкому разрушению. Благодаря высокой анизотропии формы макромолекул полимеры образуют волокна с высокой прочностью.

Полимеры отличаются от низкомолекулярных соединений и тем, что при растворении проходят сначала через стадию набухания; вязкость разбавленных (до 1 %) растворов полимеров намного превышает вязкость растворов низкомолекулярных соединений той же концентрации. Высокие молекулярные массы полимеров существенно расширяют спектр их времен релаксации по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. А сочетание больших молекулярных масс с высокими межмолекулярными взаимодействиями обуславливают ряд аномальных вязкоупругих свойств полимерных жидкостей, не характерных для низкомолекулярных соединений.

Среди полимерных материалов, выпускаемых промышленностью, ведущие позиции занимают:

- пластические массы и органические стекла;
- синтетические каучуки;
- синтетические и искусственные волокна;
- плёнки и многочисленные декоративно-защитные покрытия (краски, лаки, эмали).

К высокомолекулярным соединениям относятся также и биологические полимеры: нуклеиновые кислоты; мышечные белки; ферменты.

Все перечисленные выше особенности свойств полимеров связаны с их цепным строением. Именно цепное строение молекул полимеров является их важнейшим свойством, что позволяет дать им следующее определение:

Полимеры представляют собой особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью составляющих их макромолекул.

Исходными веществами для синтеза высокомолекулярных соединений являются низкомолекулярные вещества (мономеры). В некоторых случаях для синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС) используются также олигомеры.

Макромолекула – совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединённых химическими связями в линейную или разветвлённую структуру, достаточно большой молекулярной массы.

Наименьшая, многократно повторяющаяся группировка атомов цепи, называется звеном макромолекулы.

Существует несколько способов классификации полимеров.

1) По топологии, геометрии скелета макромолекулы полимеры подразделяют (рис. 14.1) на следующие виды:

Линейные – основная цепь макромолекул которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию (*A*).

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые

ответвления длиной от нескольких атомов до размеров основной цепи (*Б*). Предельный случай разветвлённых полимеров - *звездообразные*, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра (*Б*). К разветвлённым относятся также *гребнеобразные* полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене (*Г*).

Сшитые или *сетчатые* полимеры состоят из макромолекул, образующих пространственную сетку, охватывающую весь образец; в сшитых полимерах макромолекулы во многом утрачивают свою индивидуальность (*Д*). Среди сшитых полимеров различают *густо-* и *редкосшитые*, резко отличающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда относят, так называемые, "лестничные" полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене (*Е*).

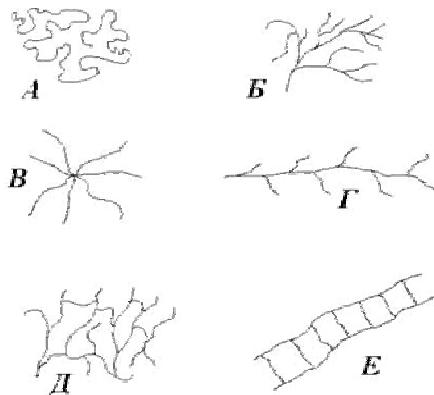


Рис.14.1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| <i>А</i> – линейный полимер; | <i>Б, В, Г</i> – разветвленные; |
| <i>В</i> – звездообразный; | <i>Г</i> – гребнеобразный; |
| <i>Д, Е</i> – сшитые; | <i>Е</i> – лестничный. |

2) В зависимости от наличия в макромолекулах одного или нескольких различных типов мономерных звеньев различают **гомо-** и **сополимеры**, состоящие из одного и минимум из двух (или более) типов звеньев (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Различные типы сополимеров

Тип полимера	Схема строения макромолекулы
1. Гомополимер	$-A-A-A-A-A-A-$ $(-A-)_n$
2. Сополимер (бинарный)	
а) статистический	$-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-$
б) чередующийся	$-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$
в) блочный	$-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-$ $-(A-)_n -(B-)_m$
г) привитой	$-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-$ $I \qquad I$ $(B)_n \qquad (B)_m$

3) В зависимости от атомного состава основной цепи различают *гомоценные* (цепь построена из одинаковых атомов) и *гетероценные* (цепь построена из разнородных атомов) полимеры.

14.1.2. Основные характеристики макромолекул

К основным характеристикам высокомолекулярных соединений относятся *молекулярная масса* (*степень полимеризации макромолекул*), *конформация* и *конфигурация*. Эти характеристики макромолекулы определяют длину цепи, способ её построения и взаимное расположение атомов и групп атомов в цепи.

Молекулярная масса, являющаяся одной из основных характеристик любого химического соединения, приобретает в случае высокомолекулярных соединений особую роль, т.к. она также служит мерой длины цепной молекулы. Последнюю также характеризует числом повторяющихся звеньев или *степенью полимеризации макромолекулы* (p), которая связана с *молекулярной массой* (M) простым соотношением:

$$M = p \cdot m,$$

где m - молекулярная масса звена (мономера).

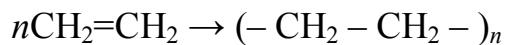
Понятия **молекулярной массы полимера** и **низкомолекулярного соединения** не адекватны между собой. Это различие связано с тем, что практически все синтетические полимеры, даже предельно очищенные, не являются индивидуальными соединениями в общепринятом смысле, а представляют собой смесь полимергомологов одинакового состава, но различных степеней полимеризации, т.е. различных молекулярных масс.

Следует отметить, что понятие молекулярная масса и макромолекула, вообще, теряют свой смысл для сшитых полимеров с пространственной, трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют густотой (или частотой) сшивки, то есть длиной отрезков цепей между узлами трёхмерной сетки.

14.1.3. Полимеризация и поликонденсация

Полимеризация – это реакция образования полимера из нескольких молекул мономеров, не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава.

Различают **цепную** и **ступенчатую полимеризацию**. **Цепная полимеризация** характерна для соединений с кратными связями (например, для этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) или неустойчивых циклических соединений, содержащих гетероатомы.

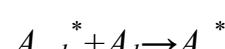
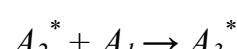


Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий:

1. Возбуждение, или инициирование, молекул мономера:



2. Рост цепи:



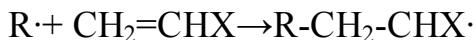
(возбужденная растущая молекула полимера)

3. Обрыв цепи:



Активным центром в реакциях цепной полимеризации может быть свободный радикал или ион, в зависимости от чего различают радикальную и ионную полимеризацию.

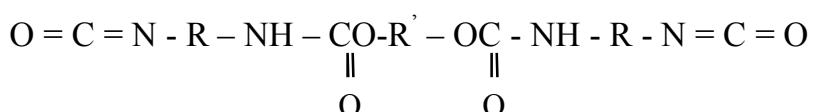
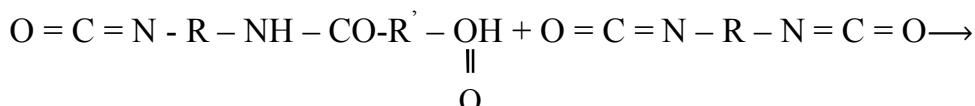
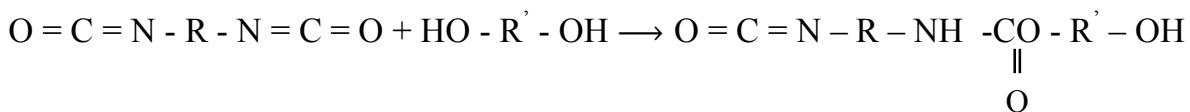
Радикальная полимеризация – благодаря наличию неспаренного электрона свободный радикал с большой легкостью вступает в реакции с различными мономерами, в том числе с непредельными соединениями:



Растущая цепь сама является свободным радикалом с возрастающим в процессе в реакции молекулярным весом. Обрыв реакционной цепи должен быть связан с исчезновением неспаренного электрона. Поэтому обрыв цепи, как правило, является результатом взаимодействия двух радикалов. Радикальная полимеризация характерна для производства таких важных полимеров, как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиакрилаты и т.д.

Ступенчатая полимеризация – это реакция соединения нескольких молекул, протекающая путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет миграции какого-либо подвижного атома (большой частью атома водорода) от одной молекулы к другой.

Примером ступенчатой полимеризации является полимеризация диизоцианатов и двухатомных спиртов с образованием линейных полиуретанов:



Методами полимеризации получают более трех четвертей всего объема ВМС. Известно несколько способов полимеризации: полимеризация в газовой фазе; блочная полимеризация; полимеризация в растворе; эмульсионная полимеризация; полимеризация в твердой фазе.

Сополимеризация или совместная полимеризация – полимеризация двух или большего числа мономеров разного строения.

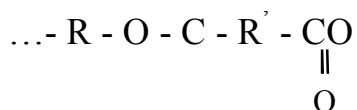
При совместной полимеризации можно получать полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Так, сетчатые полимеры образуются в том случае, если молекула одного из мономеров, прибавленного даже в очень незначительном количестве содержит две двойные связи. Такие мономеры называются "сшивающими агентами". Например, если к стиролу добавить незначительное количество дивинилбензола, то при их совместной полимеризации образуется нерастворимый и неплавкий сополимер сетчатого строения. Этот материал используется в практике получения ионообменных смол. В ряде случаев однако, образование сетчатых полимеров при полимеризации нежелательно.

Поликонденсация – это процесс образования полимера путем соединения нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающийся, как правило, выделением простейших низкомолекулярных побочных продуктов.

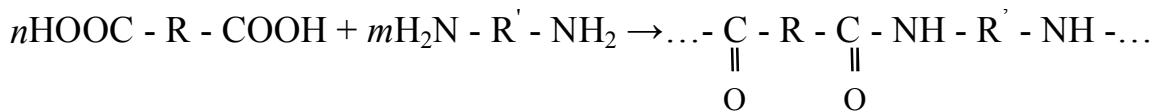
При поликонденсации двухатомных спиртов получаются линейные, простые полиэфиры:



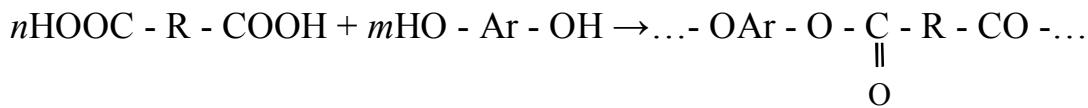
При взаимодействии двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот образуются сложные полиэфиры общего строения:



При поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами получают полиамиды:



При поликонденсации дикарбоновых кислот и ароматических двухатомных фенолов типа гидрохинона, резорцина и других образуются полиакрилаты:



14.1.4. Пластмассы

Пластические массы (пластмассы) – это многокомпонентные системы, основой которых является один или несколько полимеров. Полимер связывает в единое целое компоненты системы и придает им определенные свойства. Полимерное вещество является связующим. Кроме полимера в состав пластмасс входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители и др. Эти добавки улучшают эксплуатационные свойства полимеров, а так же облегчают их переработываемость.

В зависимости от поведения при повышенных температурах полимеры делятся на термопластичные (термопласти) и термореактивные (реактопласти). К термопластам относят полимеры, которые можно неоднократно переводить из твердого в жидкое состояние (при нагреве) без каких либо химических превращений и заметного ухудшения их физико-механических характеристик. К ним относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т.п. Характерной способностью этих материалов является возможность повторной переработки на другие изделия, что особенно важно с экологической точки зрения.

Реактопласти или термореактивные полимеры после их получения при нагреве также могут переходить в вязкотекучее состояние, но потом необратимо твердеют за счет образования сетчатой структуры. К подобным ВМС относятся мочевино-формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы, поли-

эфирные, эпоксидные и карбамидные смолы. Соответственно вторичная переработка подобных материалов возможна только в твердом виде.

14.2. Задачи для самостоятельного решения

391. Как классифицируются полимеры по пространственной структуре макромолекулы? приведите соответствующие примеры наиболее распространенных полимерных материалов.

392. Дайте определение мономера, полимера и сополимера. Опишите виды пространственных структур сополимеров.

393. Что такое гомоцепные и гетероцепные полимеры? Атомы каких элементов наиболее часто встречаются в гетероцепных полимерах и почему? Объяснения проиллюстрируйте конкретными примерами.

394. Что такое степень полимеризации и молекулярная масса полимера? Как влияет последняя на агрегатное состояние полимеров? Приведите примеры.

395. Покажите на конкретных примерах различие механизмов цепной и ступенчатой реакций полимеризации. Каковы особенности радикальной и ионной полимеризации.

396. Напишите уравнения реакций поолимеризации этилена. Чем различаются полиэтилен высокого, среднего и низкого давления?

397. Напишите уравнения полимеризации фторопласта-4 и фторопласта-3. Какой из указанных материалов отличается более высокой коррозионной стойкостью?

398. Что такое процесс поликонденсации? Напишите реакцию получения полиамида, нейлона, путем поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами. Какие побочные продукты при этом получаются?

399. Напишите реакцию получения ацетилена из карбида кальция. как можно получить винилхлорид из ацетилена? Напишите уравнения полимеризации винилхлорида.

400. Какое соединение получается при взаимодействии метакриловой кислоты с метиловым спиртом? Опишите процесс полимеризации получаемого соединения.

401. Приведите структурную формулу непредельного углеводорода, полимером которого является натуральный каучук. Что такое процесс вулканизации? В чем различие между свойствами каучука и резины, как это связано с их пространственной структурой?

402. Напишите реакции получения формальдегида и мочевины. Составьте схему образования мочевино-формальдегидной смолы. К какому виду относится данный процесс?

403. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Напишите реакцию полимеризации акрилонитрила. Каким способом она осуществляется?

404. Чем отличаются друг от друга реакции полимеризации и поликонденсации? Приведите конкретные примеры и укажите отличия.

405. На основе какого углеводорода получают полимер изопрена. Напишите реакцию сополимеризации изопрена и изобутадиена.

406. Что такое пластмасса? Какие компоненты входят в состав пластмасс и их назначение? Приведите конкретные примеры конструкционных пластмасс.

407. Какие полимерные материалы относятся к органическим стеклам? Напишите реакции получения полистирола и полиметилметакрилата. К какому виду относятся данные реакции?

408. Приведите пример гомоцепных и гетероцепных полимеров. Какие соединения используются для их получения? Напишите реакции образования данных полимерных материалов.

409. Какие полимерные материалы относятся к термопластам, а какие к реактопластам? Приведите несколько примеров подобных полимеров с описанием схем их получения.

410. Какие высокомолекулярные соединения используются для получения прозрачной полиэтиленовой пленки? Напишите соответствующие химические формулы и напишите реакции их получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка – М.: Интеграл–Пресс, 2004. – 728 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия/ Н.В. Коровин – М.: Высшая школа, 2000. – 558 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
4. Лидин, Р.А. Химия/ Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ – ПРЕСС ШКОЛА, 2002. – 512 с.
5. Дронькин, В.Н. Тесты по химии/ В. Н. Дронькин. – Москва – Ростов н/Д; Издательский центр "МарТ", 2003. – 208 с.
6. Маргулис, В.Б. Тесты/ В.Б. Маргулис, Р.А. Лидин, Н.В. Ганина. Химия для студентов вузов. – М.: Центр Тестирования М-ва образования РФ, 2002. – 40 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А ОФОРМЛЕНИЕ ТИТУЛЬНОГО ЛИСТА

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ _____
КАФЕДРА "ХИМИЯ"

Контрольная работа
по курсу "Химия"

Вариант №____

Выполнил:

студент

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Курс

Группа

Дата выполнения работы

Проверил:

преподаватель

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Оценка работы

Орел 20____

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ АТОМОВ
ЭЛЕМЕНТОВ ПО Л. ПОЛИНГУ

Таблица П.Б.1.

Относительные электроотрицательности элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,10									He —
2	Li 1,01	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10			Ne —
3	Na 0,97	Mg 1,23	Al 1,6	Si 1,9	P 2,20	S 2,60	Cl 3,0			Ar —
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,10	Se 2,48	Br 2,8			Kr —
	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35
5	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,6			Xe —
	Cs 0,86	Ba 0,97	*)	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44
6	Au 1,42	Hg 1,44	Ti 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,67	At 1,90			Rn —
	Fr 0,86	Ra 0,97	**))							

*) Лантаноиды: 1,08 – 1,14;

**) Актиноиды: 1,00 – 1,20

ПРИЛОЖЕНИЕ В
СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ, ЭНТРОПИИ
И ЭНЕРГИИ ГИББСА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Таблица П.В.1.

Стандартные энталпии, энтропии и энергии Гиббса для некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_j^θ , кДж/моль	ΔS_j^θ , Дж/(мольК)	ΔG_j^θ , кДж/моль
FeO	<i>K</i>	-264,85	60,75	-244,30
Fe ₃ O ₄	<i>K</i>	-1117,13	146,19	-1014,16
Fe ₂ O ₃	<i>K</i>	-822,16	87,45	-740,34
CO	<i>Г</i>	-110,52	197,91	-137,27
CO ₂	<i>Г</i>	-393,51	213,65	-394,38
CH ₄	<i>Г</i>	-74,85	186,19	-50,79
H ₂ O	<i>Г</i>	-238,94	188,72	-228,61
H ₂ O	<i>Ж</i>	-285,83	70,08	-237,25
H ₂ O	<i>K</i>	-286,34	0,10	-236,24
Al ₂ O ₃	<i>K</i>	-1665,66	50,92	-1582,27
C ₂ H ₅ OH	<i>Г</i>	-234,60	282,42	-168,07
C ₂ H ₅ OH	<i>Ж</i>	-276,94	161,00	-174,21
CH ₃ OH	<i>Г</i>	-201,17	239,73	-163,33
CH ₃ OH	<i>Ж</i>	-239,45	126,61	-167,09
C ₂ H ₆	<i>Г</i>	-84,73	229,49	-17,49
C ₃ H ₈	<i>Г</i>	-104,50	269,90	-23,40
C ₂ H ₄	<i>Г</i>	52,47	219,28	68,34
C ₂ H ₂	<i>Г</i>	227,40	200,82	209,20

Продолжение таблицы П.В.1.

Вещество	Состояние	ΔH_j^0 , кДж/моль	ΔS_j^0 , Дж/(мольК)	ΔG_j^0 , кДж/моль
C ₆ H ₆	Γ	82,93	269,20	129,70
C ₆ H ₆	\mathcal{K}	49,00	172,00	124,70
SnO	K	-280,71	57,17	-256,88
SnO ₂	K	-577,63	49,01	-519,87
H ₂ SO ₄	\mathcal{K}	-814,21	156,90	-690,29
Na ₂ O	K	-414,84	75,27	-376,13
NaOH	K	-425,93	64,43	-379,82
NaCl	K	-411,41	72,15	-384,38
NH ₄ OH	K	-361,27	165,56	-254,23
NH ₄ Cl	K	-314,22	95,81	-203,17
H ₂	Γ	0	130,59	0
O ₂	Γ	0	205,03	0
N ₂	Γ	0	191,49	0
Fe	K	0	27,32	0
S	Ромб.	0	31,9	0
PCl ₃	Γ	-279,49	311,708	-260,45
BaCO ₃	K	-1216,30	112,10	-1137,60
Sn	K	0	51,18	0
FeCO ₃	K	-740,57	92,9	-666,67
BaO	K	-581,30	64,5	-528,0
CaCO ₃	K	-1206,60	91,71	-1128,75
CaO	K	-635,09	38,10	-604,20
Ca(OH) ₂	K	-986,5	83,40	-898,49
MgCO ₃	K	-1096,00	65,09	-1012,1
MgO	K	-601,50	26,95	-568,4

Продолжение таблицы П.В.1.

Вещество	Состояние	ΔH_j^0 , кДж/моль	ΔS_j^0 , Дж/(мольК)	ΔG_j^0 , кДж/моль
Mg(OH) ₂	<i>K</i>	-924,35	63,18	-833,51
HCl	Γ	-92,31	186,68	-95,20
HCl	<i>Ж</i>	-108,46	100,825	-110,36
NO	Γ	90,37	210,2	86,69
NO ₂	Γ	33,18	240,46	51,84
N ₂ O	Γ	82,05	219,88	104,20
NH ₃	Γ	-46,19	192,50	-16,45
H ₂ S	Γ	-20,63	205,64	-33,56
Cl ₂	Γ	0	222,95	0
CS ₂	Γ	115,28	237,76	67,09
LiOH	<i>K</i>	-484,90	42,76	-438,30
Li ₂ O	<i>K</i>	-597,88	37,61	-561,60
Cr ₂ O ₃	<i>K</i>	-1140,60	81,1	-1058,40
PbO	<i>K</i>	-218,60	67,84	45,81
CuO	<i>K</i>	-162,00	42,74	-129,70
Cu ₂ O	<i>K</i>	-173,10	92,55	-146,0
CuSO ₄	<i>K</i>	-766,61	112,02	-658,35
CuSO ₄ •5H ₂ O	<i>K</i>	-2279,36	300,41	-1879,86
Cu(OH) ₂	<i>K</i>	-445,00	78,0	-421,00
CuCl ₂	<i>K</i>	-218,00	108,07	-161,58
MnO	<i>K</i>	-385,20	58,85	-362,62
Cr	<i>K</i>	0	23,56	0
Pb	<i>K</i>	0	64,8	0
C	<i>графит</i>	0	5,69	0
C	<i>алмаз</i>	1,90	2,44	2,90

Продолжение таблицы П.В.1.

Вещество	Состояние	ΔH_j^0 , кДж/моль	ΔS_j^0 , Дж/(мольК)	ΔG_j^0 , кДж/моль
Mn	<i>K</i>	0	31,92	0
BeCO ₃	<i>K</i>	958,10	50,40	-944,75
BeO	<i>K</i>	-598,16	14,10	-569,00
PCl ₅	<i>Г</i>	-374,90	352,71	-305,00
KOH	<i>K</i>	-424,58	78,87	-378,51

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ

Таблица П.Г.1.

Плотности растворов кислот и щелочей (при 20 °C), г/мл

ω, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH (при 15°C)	NaOH	NH ₄ OH
2	1,012	1,009	1,008	1,016	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	-
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	-
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	-
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	-
40	1,303	1,246	-	1,411	1,430	-
42	1,321	1,259	-	1,437	1,449	-
44	1,338	1,272	-	1,460	1,469	-
46	1,357	1,285	-	1,485	1,487	-
48	1,376	1,298	-	1,511	1,507	-
50	1,395	1,310	-	1,538	1,525	-
52	1,415	1,322	-	1,564	-	-
54	1,435	1,334	-	1,590	-	-
56	1,456	1,345	-	1,616	-	-
58	1,477	1,356	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
62	1,520	1,377	-	-	-	-
64	1,542	1,387	-	-	-	-

Продолжение таблицы П.Г.1.

$\omega, \%$	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH (при 15°C)	NaOH	NH ₄ OH
66	1,565	1,396	-	-	-	-
68	1,587	1,405	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
72	1,634	1,422	-	-	-	-
74	1,657	1,430	-	-	-	-
76	1,681	1,438	-	-	-	-
78	1,704	1,445	-	-	-	-
80	1,727	1,452	-	-	-	-
82	1,749	1,459	-	-	-	-
84	1,769	1,466	-	-	-	-
86	1,787	1,472	-	-	-	-
88	1,802	1,477	-	-	-	-
90	1,814	1,483	-	-	-	-
92	1,824	1,487	-	-	-	-
94	1,832	1,491	-	-	-	-
96	1,835	1,495	-	-	-	-
98	1,837	1,501	-	-	-	-
100	1,838	1,513	-	-	-	-

Таблица П.Г.2.

Плотности растворов солей (при 20 °C), г/мл

$\omega, \%$	KCl	NH ₄ Cl	NaCl
1	1,0046	1,0013	1,0053
2	1,0110	1,0045	1,0125
4	1,0239	1,0107	1,0268
6	1,0369	1,0168	1,0413
8	1,0500	1,0227	1,0559
10	1,0633	1,0286	1,0707
12	1,0768	1,0344	1,0857
14	1,0905	1,0401	1,1009
16	1,1043	1,0457	1,1162
18	1,1185	1,0512	1,1319
20	1,1323	1,0567	1,1478
22	1,1474	1,0621	1,1640
24	1,1623	1,0726	1,1804
26	-	-	1,1972

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Таблица П.Д.1.

*Стандартные электродные потенциалы E° некоторых металлов
(ряд напряжений)*

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
Li^+/L	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,924	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Na^+/Na	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Al^{3+}/Al	-1,70	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,603	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Zr^{4+}/Zr	-1,58	Cu^+/Cu	+0,52
Mn^{2+}/Mn	-1,18	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
V^{2+}/V	-1,18	Ag^+/Ag	+0,80
Cr^{3+}/Cr	-0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+ 1,19
Cr^{3+}/Cr	-0,74	Au^{3+}/Au	+ 1,50
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^+/Au	+ 1,70

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Ti, Al, Mn, Cr, Zn, V, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb; H₂; Bi, Cu, Pt, Ag, Hg, Pd, Au.

Учебное издание

Куценко Станислав Алексеевич

Цымай Дмитрий Валерьевич

Фроленков Константин Юрьевич

Методы решения и сборник контрольных задач по химии

Учебное пособие

Редактор И.А. Хлюпина

Технический редактор

Орловский государственный технический университет

Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати . . . 2009г. Формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Уч. –изд. л. 10,6. Усл. печ. л. 9,6 Тираж 200 экз.

Заказ № 66.

Отпечатано с готового оригинал-макета

на полиграфической базе Орел ГТУ

302030, г. Орел, ул. Московская, 65.