

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ"

Подлежит возврату
№ 1136

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Для студентов специальностей
микроэлектроника и твердотельная электроника,
проектирование и технология радиоэлектронных средств,
вычислительные машины, комплексы, системы и сети.

МОСКВА 2012

Автор Ж.И.Садыхова

Редактор Евдокимов А.А.

Методические указания и контрольные вопросы по курсу
“Общая химия” для студентов нехимических специальностей.

Материалы трех тем разбиты на несколько разделов, после каждого из которых следует самостоятельная или контрольная работа, содержащая 5 - 15 вопросов, охватывающих основные положения, изложенные в соответствующем объеме информации.

Методические указания и контрольные вопросы предназначены для самостоятельной подготовки студентов к зачету и экзамену.

Рецензенты: д.х.н., профессор В.М.Иванов
к.х.н., доцент Н.И. Ершова

© Ж.И.Садыхова, 2012

© МГТУ МИРЭА, 2012

Методические указания напечатаны в авторской редакции

Подписано в печать 13.01.2012. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 2,56. Усл. кр.-отт. 10,24. Уч.-изд. л. 2,75.

Тираж 100 экз. Заказ 13. Бесплатно

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики”
119454, Москва, пр. Вернадского, 78

I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

I.1. Основные стехиометрические законы

Зарождение химии как науки началось в 1740-х гг., когда М.В.Ломоносовым были теоретически развиты молекулярно-атомистические представления, и сформулирован первый основной закон сохранения вещества.

Ж.Прустом был установлен второй основной закон химии – закон постоянства состава, с установлением которого открылась возможность изучать весовые соотношения реагирующих компонентов (“эквивалентов”, в терминологии Дж.Дальтона).

Закон эквивалентов: элементы соединяются между собой и замещают друг друга в количествах, пропорциональных их эквивалентам, т.е.

$$mA / mB = \mathcal{E}A / \mathcal{E}B,$$

где mA и mB - массы взаимодействующих элементов A и B ; $\mathcal{E}A$ и $\mathcal{E}B$ – эквиваленты элементов A и B . Эквивалент элемента (\mathcal{E}) – это такое количество, которое соединяется с 1 Моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой ($m\mathcal{E}$). Таким образом, эквиваленты выражаются в молях, а эквивалентные массы – в г/ моль.

Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта (атомов, молекул, протонов, электронов и др.), равное постоянной Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ Моль).

Пример 1. Выразить в молях:

- $6,02 \cdot 10^{24}$ молекул CO_2 ;
- $1,20 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода;
- $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды.

Решение. Т.к. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул CO_2 – это 1 Моль,

- $6,02 \cdot 10^{24}$ молекул CO_2 – это 0,01 Моль;
- $1,20 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода – это 2 Моль;
- $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды – это $1/3$ Моль.

Пример 2. Определите эквивалент (\mathcal{E}) и эквивалентную массу ($m\mathcal{E}$) азота, серы и хлора в соединениях NH_3 , H_2S и HCl .

Решение. В данных соединениях с 1 Моль атомов водорода соединяется $1/3$ Моль азота, $1/2$ Моль серы и 1 Моль хлора. Отсюда $\mathcal{E}N = 1/3$ Моль, $\mathcal{E}S = 1/2$ Моль и

$\mathcal{E}Cl = 1$ Моль. Исходя из мольных масс этих элементов, определяем их эквивалентные массы:

$$mN = 1/3 \cdot 14 = 4,67 \text{ г/моль};$$

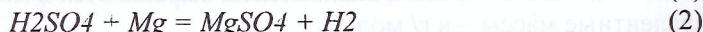
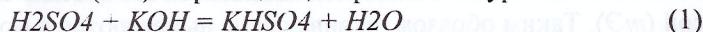
$$mS = 1/2 \cdot 32 = 16 \text{ г/моль};$$

$$mCl = 1 \cdot 35,45 = 35,45 \text{ г/моль}.$$

Согласно закону эквивалентов, эквивалентная масса окисла металла равна эквивалентной массе металла плюс эквивалентная масса кислорода.

Мольная масса металла $A = m\mathcal{E}(Me)$. В, где $m\mathcal{E}(Me)$ – эквивалентная масса металла, связанная с валентностью соотношением $m\mathcal{E}(Me) = A/B$, (B – валентность элемента). Т.к. атомная масса в а.е.м. численно равна мольной массе, выраженной в г/моль, молекулярную массу вещества вычисляют по формуле как сумму атомных масс атомов, входящих в состав молекулы этого вещества. Эквивалентную массу вещества вычисляют, исходя из его мольной массы.

Пример 3. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H_2SO_4 и $Al(OH)_3$ в реакциях, выраженных уравнениями:



Решение. Эквиваленты (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквиваленты (эквивалентная масса) элемента, могут иметь различные значения, в зависимости от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество. Эквивалентная масса кислоты (основания) равна мольной массе (M), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Следовательно, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) $MH_2SO_4 = 98 \text{ г/моль}$, а в реакции (2) $MH_2SO_4/2 = 49 \text{ г/моль}$; эквивалентная масса $Al(OH)_3$ в реакции (3) $MAl(OH)_3 = 78 \text{ г/моль}$, а в реакции (4) $MAl(OH)_3/3 = 26 \text{ г/моль}$. Эквиваленты H_2SO_4 в уравнениях (1) и (2) равны, соответственно, 1

Моль и $1/2$ Моль; эквиваленты $Al(OH)_3$ в уравнениях (3) и (4) равны, соответственно, 1 Моль и $1/3$ Моль.

Пример 4. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите эквивалентную массу металла ($m\mathcal{E}(Me)$).

Решение. При решении задачи следует иметь в виду:

а) эквивалент (эквивалентная масса) гидроксида равна сумме эквивалентов (эквивалентных масс) металла и гидроксильной группы;

б) эквивалент (эквивалентная масса) соли равен сумме эквивалентов (эквивалентных масс) металла и кислотного остатка. Следовательно,

$$3,85/1,60 = m\mathcal{E}(Me) + m\mathcal{E}(NO_3)/m\mathcal{E}(me) + m\mathcal{E}(OH);$$

$$3,85(mMe+17) = 1,6(mMe+62); \quad 2,25mMe = 33,75;$$

$$mMe = 33,75/2,25 = 15 \text{ г/моль}$$

Пример 5. Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты.

Решение. Моль любого вещества содержит постоянную Авогадро (NA) структурных единиц (в данном примере молекул). Мольная масса H_2SO_4 равна 98,0 г/моль. Т.е., масса одной молекулы $98,0 / 6,02 \cdot 10 = 1,63 \cdot 10 \text{ г}$.

Пример 6. Вычислите эквивалентный вес кислорода, исходя из процентного состава воды: 11,1 % водорода, 88,9 % кислорода.

Решение. Если на 11,1 вес. ч. водорода приходится 88,9 вес. ч. кислорода, то на одну вес.ч. водорода приходится \mathcal{E} вес. ч. кислорода. Т.е.,

$$\mathcal{E}O = 1 \cdot 88,9/11,1 = 8,0 \text{ (экв. вес кислорода).}$$

Важнейшей характеристикой химического элемента является его валентность- свойство атомов данного элемента присоединять определенное число атомов другого элемента. Между эквивалентом \mathcal{E} , атомной массой A и валентностью B элемента существует зависимость $\mathcal{E} = A/B$, т.е. эквивалент элемента можно рассчитать, разделив A на B .

Третий основной закон химии – это закон Авогадро: при одинаковых условиях в равных объемах всех газов содержится равное число молекул (число Авогадро). Т.е. очевидно, что вес молекулы одного газа относится к весу молекулы другого как вес

некоторого объема первого газа к весу такого же объема второго (плотность первого газа по отношению ко второму), обычно к водороду. Плотность по отношению к водороду обозначается DH . Отношение молекулярного веса исследуемого газа (MX) к молекулярному весу водорода (MH) равно плотности газа по отношению к водороду, т.е. $MX = MH \cdot DH$, а поскольку молекула водорода состоит из двух атомов, то вес двухатомной молекулы водорода равен двум, следовательно, формула преображается:

$MX = 2 DH$, т.е. молекулярный вес вещества в газообразном состоянии равен его удвоенной плотности по отношению к водороду. Следовательно, для определения молекулярного веса достаточно знать вес некоторого объема исследуемого вещества в газообразном состоянии и вес такого же объема водорода в тех же условиях.

Пример 7. Вес некоторого объема газообразного хлора оказался равным 1,5805 г. Вес такого же объема водорода при тех же условиях – 0,0449 г. Найти молекулярный вес хлора.

Решение. Плотность хлора по отношению к водороду равна $1,5805 / 0,0449 = 35,2$. Молекулярный вес хлора равен удвоенной плотности, т.е. $35,2 \cdot 2 = 70,4$.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: граммолекулярные (и пропорциональные им) количества всех веществ заключают в себе одинаковое число молекул и занимают при нормальных условиях объем 22,4 л.

Известно, что состав химического соединения выражается химической формулой. Установление простейшей формулы какого-либо соединения не представляет трудностей, если известен его процентный состав (определенный путем химического анализа) и атомные весы содержащихся в нем элементов.

Пример 8. Соединение углерода с хлором содержит 7,8% C и 92,2% Cl. Соответствующие атомные весы равны 12 и 35,5.

Решение. Разделив число процентов на соответствующие атомные весы, получим величины атомных факторов, которые отражают относительное содержание атомов в молекуле. Разделив оба атомных фактора на наименьшее из них, находим число атомов каждого элемента в простейшей формуле рассматриваемого соединения. Все вычисления удобно расположить в соответст-

вующей таблице.

Элементы в соединении	Процент. состав	Атомн. вес	Атомн. фактор	Простейш. атомный множитель
C	7,8	12,0	0,65	1
Cl	92,2	35,5	2,60	4

Следовательно, простейшая формула рассматриваемого соединения – CCl_4 .

Пример 9. Найти простейшую формулу этана, если молярная масса его 30 г/моль.

Элементы в соединении	Процент. состав	Атомн. вес	Атомн. фактор	Простейш. атомный множитель
C	80,0	12,0	6,67	1
H	20,0	1,0	20,0	3

Простейшая формула CH_3 , а так как $Mr = 30$ и сумма атомных масс углерода и водорода равна 15, то $30 / 15 = 2$, следовательно, получим: $CH_3 \cdot 2 = C_2H_6$.

Итак, для установления истинной формулы соединения нужно, кроме процентного состава и атомных весов, знать и его молекулярный вес, найденный опытным путем.

Имея формулу какого-либо соединения, легко рассчитать его процентный состав. Для этого суммированием атомных весов находят его молекулярный вес и затем определяют процентное содержание каждого из компонентов.

Пример 10. Рассчитать % -ный состав H_2SO_4 .

Решение. Молекулярный вес серной кислоты равен:

$$2 \cdot 1,0 + 32,1 + 4 \cdot 16 = 98. \text{ Отсюда}$$

$$\% H = 2,0 \cdot 100/98 = 2; \% S = 32 \cdot 100/98 = 32,7;$$

$$\% O = 64 \cdot 100/98 = 65,3.$$

1.1.1. Контрольные задания

1. Определите эквивалент (\mathcal{E}) и эквивалентную массу ($m\mathcal{E}$) мышьяка, хлора, кислорода в соединениях AsH_3 , HCl , H_2O .

2. Эквивалентная масса трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислите мольную и атомную массу металла, эквивалентную массу его оксида, и процентное содержание кислорода в оксиде.

3. Рассчитать процентный состав серной кислоты.

4. Установить простейшую формулу соединения углерода с хлором. Процентное содержание: 7,8 % C, 92,2 Cl. Атомные веса углерода 12,0, хлора 35,5.

5. Определите валентность серы в серной кислоте.

6. Сколько соляной кислоты нужно затратить на взаимодействие со 100 г цинка? Сколько при этом получится хлорида цинка и водорода?

7. Сколько граммов весит молекула кислорода?

8. Сколько граммов весит атом кальция?

9. Написать формулы химических соединений, зная их процентный состав: а) S – 50%, O – 50%; б) H – 1,59 %, N – 22,22%; O – 76,19 %.

10. Определить молекулярный вес вещества, если его плотность по отношению к водороду равна 14. Написать формулу, если в этом соединении содержится 35,7 % С и 14,3 % Н.

11. Однаковое ли количество молекул в: а) 1г азота и 1г углекислого газа; б) 1л азота и 1л углекислого газа?

12. К раствору, содержащему хлорид бария массой 41,6 г, прилили раствор, содержащий 35 г сульфата натрия. Рассчитайте массу полученного осадка.

13. В раствор, содержащий 43,6 азотокислого серебра, пропустили хлороводород объемом 5л. Масса полученного осадка 29 г. Определите выход соли, выпавшей в осадок.

14. Определите массу 3 Моль нитрата кальция.

15. Определите количество вещества атомного кислорода в оксиде меди (II) массой 159 г.

1.2. Строение атома

В квантово-механической модели атома движение электрона вокруг ядра атома имеет вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью. Вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), побочным (l), магнитным (m_l) и спиновым (m_s). Главное квантовое число характеризует энергетический уровень. Орбитальное побочное квантовое число определяет форму атомной орбитали и ука-

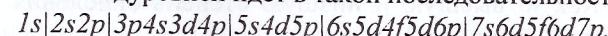
зывает номер энергетического подуровня в электронной оболочке атома. Магнитное квантовое число характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Спиновое число возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому на одной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спиновыми числами ($m_s = +/\sqrt{2}$). Число заполняемых электронами энергетических уровней и подуровней (кроме первого) в атоме равно номеру периода. Следовательно, наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня, т.е $N = 2n^2$, где N – число электронов, а n – номер уровня, или главное квантовое число.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображается в виде электронных формул.

Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических, или квантовых, ячеек – это так называемые графические электронные формулы.

Пример. Распределение электронов по квантовым ячейкам в атоме углерода (${}^8\text{C}$)

$1S\ 2S\ 2P$ или в атоме азота (${}^7\text{N}$) $1S\ 2S\ 2P$ или т.е. при заданном значении l (в пределах определенного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным (правило Гунда). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он будет обладать наименьшей энергией – меньшая энергия сумма $n + l$ (правило Клечковского). Это означает, что заполнение энергетических уровней и подуровней идет в такой последовательности:



1.2.1 Контрольные задания

1. Напишите электронные конфигурации следующих соединений: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

2. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы C, N, O, F?

3. Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства?

4. В атоме какого элемента – лития или цезия – связь валентного электрона с ядром сильнее? Почему?
5. Почему углерод в большинстве своих соединений четырехвалентен?
6. Какое максимальное число электронов может занимать s-, p-, d-, f- орбитали данного энергетического уровня? Почему?
7. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 18. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
8. Сколько и какие значения может принимать главное квантовое число (n)? Что означает “ n равно бесконечности”?
9. Какое значение может принимать побочное квантовое число l ?
10. Что означает и чему равно m_s ?

1.3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

1. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют: N, S и Mn?
2. Что такое энергия ионизации?
3. Что такое электроотрицательность?
4. Что такое средство к электрону?
5. “Правило октета”. Какие элементы являются наиболее устойчивые и почему?
6. Как изменяется радиус атома в периоде слева направо и в группе сверху вниз, и почему?
7. Назовите s-элементы.
8. Чем отличаются металлы от неметаллов?
9. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют элементы V-й группы?

1.4. Химическая связь

1. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность) могут проявлять C, N, F?
2. Какую связь называют ионной? Механизм образования ионной связи. Какими свойствами обладают ионные соединения?
3. Какую химическую связь называют ковалентной? Меха-

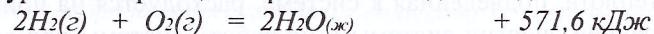
- низм образования ковалентной связи.
4. Составьте электронные схемы строения молекул: Cl_2 , H_2 , NH_3 .
 5. Какая химическая связь называется водородной?
 6. Что такое “электронный газ”? Металлическая связь.
 7. Какой тип связи называется донорно-акцепторным?
 8. Что такое диполь?
 9. Объясните механизм образования полярной ковалентной связи.
 10. Вещество –агрегатные состояния, строение и свойства.
 11. Современные комментарии основных положений атомно-молекулярного учения.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Термовой эффект химической реакции

При химических превращениях одних веществ в другие происходит разрыв одних и образование других химических связей, а также выделение или поглощение энергии в виде тепла, света, работы расширения.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются экзотермическими, которые сопровождаются поглощением теплоты – эндотермическими. Количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) в результате химической реакции, называется тепловым эффектом химической реакции (обозначают символом Q). Уравнения химических реакций, в которых приводится значение теплового эффекта, называют термохимическими уравнениями. При этом, обязательным является указание агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды



В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода, т.е. от промежуточных стадий реакции.

Тепловой эффект реакции принято относить к одному молью образующегося вещества. Количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моль соединения из простых веществ, называется *теплотой образования* данного соединения.

2.2. Энергетика химических реакций

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. *Системой* называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды.

Известно, что направленность химических процессов зависит от двух факторов: стремления системы к минимуму внутренней энергии и направленности процесса к наиболее вероятному состоянию системы. Тенденция к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией проявляется при всех температурах в одинаковой степени. Переход же системы к наиболее вероятному состоянию проявляется тем сильнее, чем выше температура. Результат совместного действия этих факторов количественно выражается с помощью термодинамических величин: внутренней энергии (U), энталпии (H), энтропии (S) и энергии Гиббса (G).

2.3. Внутренняя энергия и энталпия

Внутренняя энергия (U) вещества (или системы) – это полная энергия частиц, составляющих данное вещество. Это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц (ядер, электронов, нейtronов и др.), а также энергия, обусловленная силами электростатического взаимодействия между ними. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты:

$$Q = \Delta U + A$$

Т.е. теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой (первый закон термодинамики). Внутренняя энергия, как и любой вид энергии является *функцией состояния*, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным (U_1) и конечным (U_2) состоянием системы и не зависит от пути перехода, по кото-

рому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Теплота и работа служат формами передачи энергии и связанны с процессом, а не состоянием системы. Поскольку большинство химических реакций проводят при постоянных давлении и температуре, то для *изобарно-изотермического* процесса ($p = const$, $T = const$) теплота будет равна:

$$Q_p = \Delta U + p V; \quad \Delta V = V_2 - V_1, \quad Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1);$$

сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величину H называют *энталпийей*. Таким образом, теплота становится функцией состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Т.е. теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе (Q_p) равна изменению энталпии системы $Q_p = \Delta H$.

Теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (Q_v), при котором $Q = 0$ равна изменению внутренней энергии системы $Q_v = \Delta U$, т.е. теплоты химических процессов, протекающих при $p, T = const$ и $v, T = const$ называют тепловыми эффектами реакций, взятыми с обратными знаками, т.к. в термодинамике экзотермические реакции, идущие с выделением тепла - а значит с уменьшением энталпии - обозначают отрицательными величинами (и наоборот).

Итак, в термодинамических уравнениях указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении (Q_p), равные изменению энталпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения через запятую.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Для термохимических расчетов применяют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции* (ΔH_{xp}) равен сумме *теплот образования* ($\Delta H_{обр}$) продуктов реакции за вычетом суммы *теплот образования исходных веществ*, с учетом *стехиометрических коэффициентов*:

$$\Delta H_{xp} = \Delta H_{обр. прод.} - \Delta H_{обр. исх.}$$

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа:



(для удобства ΔH обр. обозначим ΔH_f).

Решение.

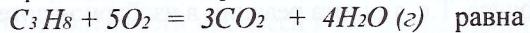
$$\Delta H_{xp} = \Delta H_f(CO) + 4 \cdot \Delta H_f(H) - \Delta H_f(CH_4) - \Delta H_f(H_2O)$$

Подставляя значения величин энталпии образования из таблицы 1, получим:

$$\Delta H_{xp} = (-393,5) + 4 \cdot 0 - [(-74,8) + 2(-241,8)] = +164,9 \text{ кДж/моль.}$$

Можно также рассчитать значение энталпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энталпии образования остальных реагентов и энталпия химической реакции.

Пример 2. Рассчитаем энталпию образования пропана, если энталпия реакции его сгорания



$$\Delta H_{C_3H_8} = -2043,9 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. $\Delta H_f = 3 \cdot \Delta H_f(CO_2) + 4 \cdot \Delta H_f(H_2O) - 5 \cdot \Delta H_f(O_2) - \Delta H_{xp}$.

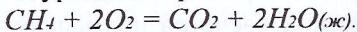
Подставив значения H_{xp} и табличные данные, получим

$$\Delta H_f(C_3H_8) = 3(-393,5) + 4(-241,8) - 5 \cdot 0 - (-2043,9) = -103,8 \text{ кДж/моль}$$

Т.к. энталпия химической реакции возникает вследствие разрушения одних и образования других химических связей, то по известным значениям энергии химических связей можно рассчитать энталпию реакции или по известной энталпии реакции – энергию связи, энергию кристаллической решетки, теплотворную способность топлива.

Пример 3. Теплота сгорания метана равна – 890 кДж/моль. Вычислите теплоту образования метана и его теплотворную способность (в кДж/моль).

Решение. Запишем уравнение реакции



Обозначим теплоту образования метана через X кДж/моль.

Тепловой эффект данной реакции (–890 кДж/моль) можно выразить через разность значений теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие коэффициенты:

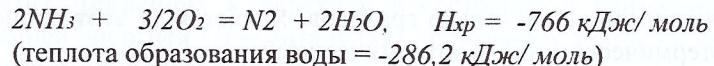
$$-890 = -393 - 286,2 \cdot 2 - X,$$

отсюда $X = -75,2$ кДж/моль. Составим пропорцию:

При сгорании 1 моль (22,4 л) метана выделялось 890 кДж/моль. При сгорании 1 м (1000 л) метана выделяется Y кДж/моль

$Y = 39805 \text{ кДж/моль}$ – теплотворная способность топлива.

Пример 4. Вычислите теплоту образования аммиака, исходя из реакции:



Решение. Обозначим теплоту образования аммиака через X кДж/моль, тогда $-766 = -286,2 \cdot 3 - 2X$; отсюда $X = -46,3$ кДж/моль.

Пример 5. Энергии диссоциации молекул N_2 и H_2 равны, соответственно, 945,6 и 436 кДж/моль. Вычислите атомарную теплоту образования аммиака и среднее значение энергии связи $N - H$. Терпата образования аммиака равна

$$-46,5 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. По условию:

$$N_2 = 2N; \quad H_{\text{дисс.}} = 945,6 \text{ кДж/моль}$$

$$H_2 = 2H; \quad H_{\text{дисс.}} = 436,3 \text{ кДж/моль}$$

$$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH; \quad H_{xp} = -46,5 \text{ кДж/моль.}$$

Атомарную теплоту образования аммиака по реакции

$$\frac{1}{2}N_2 + 3H_2 = NH, \quad \text{обозначим через } X \text{ кДж/моль,}$$

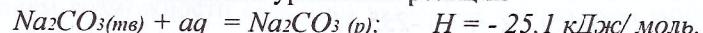
тогда $X = -46,5 - (945,6/2) - (436,3/2) = -1173,1 \text{ кДж/моль.}$

Среднее значение энергии связи $N - H$ составит

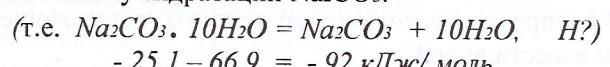
$$-1173,1/3 = -391 \text{ кДж/моль, т.е. } E(N-H) = X/3 = -391 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 6. При растворении 1 моль Na_2CO_3 в воде выделяется 25,1 кДж теплоты. При растворении 1 моль кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ поглощается 66,9 кДж. Вычислите теплоту гидратации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Решение. Запишем уравнения реакций



$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3(p); \quad H = 66,9 \text{ кДж/моль}$ и определим теплоту гидратации Na_2CO_3 :



2.3.1. Контрольные вопросы и задания

- Что такое теплота образования?
- Как называются функции состояния системы и от чего они зависят?

3. В результате каких процессов внутренняя энергия системы увеличивается?

4. При растворении NH_4NO_3 в воде температура системы понизилась на несколько градусов. Является ли этот процесс эндоцермическим или экзотермическим?

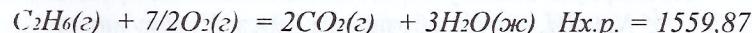
5. При окислении одного моля SO_2 до SO_3 выделяется 98 кДж теплоты. Запишите термохимическое уравнение этой реакции.

6. Какая из модификаций углерода, алмаз или графит, более устойчива при обычных условиях? Для ответа используйте данные таблицы 1.

7. При взаимодействии газообразного метана и сероводорода образуются сероуглерод CS_2 и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

8. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

9. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $CO_2(g)$ и $H_2O(l)$.

10. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $C_2H_5OH(l)$ равна +42,36 кДж, и известны теплоты образования:



11. Определите количество теплоты, выделяющееся при гашении извести водой:



2.4. Энтропия и энергия Гиббса

При химических реакциях, в силу принципа направленности процессов к минимуму внутренней энергии, атомы соединяются

в такие молекулы, при образовании которых выделяется наибольшее количество энергии (т.е. система стремится к упорядоченности). Тенденция к переходу в состояние с наименьшей внутренней энергией (H – энталпия) проявляется при всех температурах в одинаковой степени. В силу же принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию протекают такие реакции, в ходе которых *возрастает число частиц* (реакция разложения или расширение разреженного газа) и *число возможных состояний атомов* (хаотичность, неупорядоченность) и эта тенденция тем сильнее, чем выше температура. Тенденцию к беспорядку характеризует величина S – энтропия. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связи между атомами и др. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей и т.п. – ведут к уменьшению энтропии. Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю (III-й закон термодинамики).

Подобно внутренней энергии и энталпии, энтропия зависит только от состояния системы.

В термодинамике есть функция (энергия Гиббса - G), отражающая влияние на направленность протекания процесса, как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного состояния системы. Знак изменения этой функции при проведении химической реакции служит критерием возможности самопроизвольного протекания этой реакции. Так, для изотермического процесса ($p, T = const$) эта функция называется также изобарно – изотермическим потенциалом.

Энергия Гиббса связана с энталпийей, энтропией и температурой соотношением $\Delta G = H - T \cdot \Delta S$.

Для оценки того, в каком направлении может протекать реакция, можно воспользоваться приближенным уравнением для вычисления энергии Гиббса. При низких температурах множитель – T мал, значит и произведение $T \cdot \Delta S$ – тоже мало. В этом случае для реакции с большим тепловым эффектом $\Delta H > 0$, и, следовательно, вторым членом в уравнении можно пренебречь.

При этом получим:

$$\Delta G \approx \Delta H. (a)$$

При достаточно высоких температурах (множитель $-T$ велик), имеем обратное соотношение $\Delta H \ll \Delta T \cdot \Delta S$.

Пренебрегаем теперь первым членом в уравнении, т.е. получим $\Delta G \approx -\Delta T \cdot \Delta S$ (b).

Равенства (a) и (b) показывают, что при низких температурах критерием направления самопроизвольного протекания реакции может служить знак теплового эффекта реакции, а при высоких – знак энтропии. Т.е. при низких температурах самопроизвольно протекать могут экзотермические реакции, а при высоких – реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии. Причем, отрицательное значение G указывает только на возможность ее протекания. Следовательно, возможность протекания многих реакций зависит от температуры, т.к. с изменением температуры меняется знак энергии Гиббса этих реакций. Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса и реакция может идти в противоположном направлении, следует воспользоваться условием: $T_p = \Delta H / \Delta S$, где T_p – температура, выше которой устанавливается равновесие. Очевидно, что с повышением температуры возрастает энтропийный фактор $-T \cdot \Delta S$. И если пренебречь изменениями S и H с изменением температуры (т.к. они незначительно изменяются с изменением температуры), то можно определить T_p . Энергия Гиббса является функцией состояния системы, поэтому рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta G_{prod} - \Delta G_{isch.}$$

Пример 1. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе

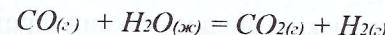


Решение. Вычислим G_{298} прямой реакции (Табл.1):

$$\Delta G_{298} = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То, что $\Delta G_{298} > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298K$.

Пример 2. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий (Табл.1) вычислите G_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Решение $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$; H и S – функции состояния, поэтому:

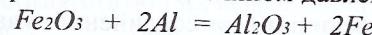
$$\Delta H_{xp} = \Delta H_{prod} - \Delta H_{isch}; \Delta S_{xp} = \Delta S_{prod} - \Delta S_{isch}$$

$$\Delta H_{xp} = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж,}$$

$$\Delta S_{xp} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 \text{ Дж/ моль} = 0,07639 \text{ кДж/ моль.}$$

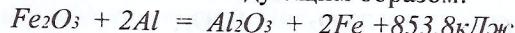
$$\Delta G = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Вычислите ΔH_{298} и ΔG_{298} (тепловой эффект и энергию Гиббса при 298 К и постоянном давлении) реакции:



$$\Delta H_{298} = -1676 - (-822,2) = -853,8 \text{ кДж.}$$

Поскольку изменение энталпии реакции равно по величине, но обратно по знаку ее тепловому эффекту, то термохимическое уравнение реакции запишется следующим образом:



или $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe; \Delta H_{xp} = -853,8 \text{ кДж}$. Отрицательное значение ΔH_{xp} указывает на возможность ее самопроизвольного протекания при достаточно низких температурах.

Вычисление ΔG реакции.

$$\Delta G_{298} = -1582 - (-740,3) = -831,7 \text{ кДж.}$$

Полученное отрицательное значение ΔG_{298} подтверждает вывод, сделанный на основе оценки ΔH_{298} реакции.

Большое абсолютное значение G позволяет с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания этой реакции в прямом направлении.

2.4.1. Контрольные вопросы и задания

1. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся понижением энталпии системы (экзотермических процессов).

2. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся переходом системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

3. Какой знак имеет энтропия процесса сублимации йода?

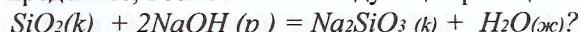
4. Определите стандартную энтропию реакции сгорания метана, используя данные Приложения (Таблица 1)

5. Определите знак энтропии реакции, протекающей в нейтрализаторах автомобилей (дожигателей CO):



6. Приведите уравнения реакций, по которым можно определить энергию Гиббса образования CO_2 , $CaSO_4$ и HNO_3 .

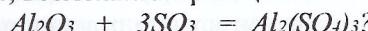
7. Определите, возможна ли следующая реакция:



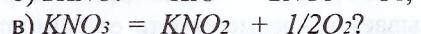
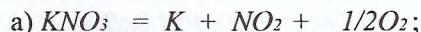
8. Определите возможна ли следующая реакция:



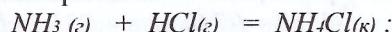
9. Исходя из величин G_{298} соединений, участвующих в реакции, определите, возможна ли реакция:



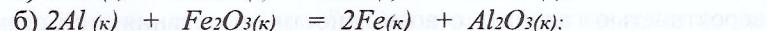
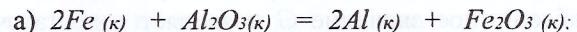
10. Какая из приведенных реакций разложения наиболее вероятна:



11. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса химического процесса при 25 °С:



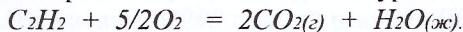
12. Укажите, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно:



13. Вычислите значения H_{298} , G_{298} и S_{298} для процесса:

$MeCO_3(k) \rightarrow MeO(k) + CO_2$ и составьте ряд термической стабильности карбонатов $MgCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$. Как влияет на течение этого процесса температура?

14. Реакция горения ацетилена идет по уравнению:



Вычислите G_{298} и S_{298} реакции. Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

15. Уменьшится или увеличится энтропия при переходах:

а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему?

16. Чем объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция:



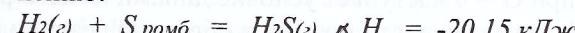
Зная тепловой эффект реакции, и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите G_{298} этой реакции.

17. Определите G_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

18. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению:



Исходя из S_{298} соответствующих веществ, определите S_{298} и G_{298} для этой реакции.

2.5. Химическая кинетика и катализ

Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется **химической кинетикой**. Под скоростью химической реакции $A + B = C + D$ понимают изменение концентрации одного из реагирующих компонентов в единицу времени в единице объема.

$$(v = \Delta c / \Delta t \text{ моль/л .с}).$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, давления (для газовых реакций).

Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ (**основной закон химической кинетики**, или **закон действующих масс**) формулируется так:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих компонентов.

Этот закон выразится уравнением:

$V = k \cdot Ca \cdot Cv = k[A] \cdot [B]$, где Ca , Cv или $[A]$, $[B]$ - концентрации реагирующих веществ, моль/л, k - коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции**, физический смысл которой в том, что она численно равна скорости реакции, когда концентрация каждого из реагирующих веществ равна 1 моль/л, или когда их произведение равно единице.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется

22 $\sqrt{\frac{t_2 - t_1}{10}}$

правилом Вант-Гоффа: $V_{t_2} = V_{t_1}$.

где V_{t_1} и V_{t_2} - скорости реакций соответственно при начальной и конечной температурах. Возможность и направление химических реакций зависят от характера и температуры. Для изобарно-изотермических процессов ответственность за направление реакции берет на себя энергия Гиббса реакции:

$$G = H - T \cdot S$$

Так, при $G = 0$ наступает условие динамического равновесия ($H = T \cdot S$), когда скорости прямой и обратной реакции равны.

$$V_1 = k_1[A][B] \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C][D], \text{ откуда}$$

$$k_1[A][B] = k_2[C][D] \quad \text{или} \quad k_1/k_2 = [C][D] / [A][B].$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называется **константой равновесия** данной реакции (K), которая зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но остающиеся неизменными после того, как химическая реакция заканчивается.

Пример 1. В системе $A + B = C$, $H < 0$, где A , B и C – газы, установилось равновесие. Какое влияние на равновесную концентрацию вещества C окажут: а) увеличение давления, б) увеличение концентрации веществ, в) повышение температуры?

Решение.

а) при протекании реакции общее количество газообразных веществ уменьшилось с 2 до 1. В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение давления приведет к смещению равновесия в сторону меньшего количества газообразных веществ (т.е. в сторону образования вещества C), следовательно, $[C]$ увеличится;

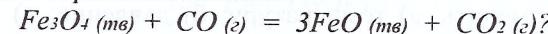
б) увеличение концентрации вещества A приведет к смещению равновесия в сторону образования вещества C , т.е. $[C]$ - увеличится;

в) т.к. $H < 0$, теплота выделяется, реакция экзотермическая. Повышение температуры всегда благоприятствует протеканию реакции, с поглощением теплоты, т.е. равновесие смеется в сторону веществ A и B и, следовательно, $[C]$ - уменьшится.

Пример 2. Как повлияет увеличение давления на химическое

23

равновесие в обратимой системе:



Решение. Скорости прямой и обратной реакций равны, соответственно, $V_1 = k_1 / CO$; и $V_2 = k_2 / CO_2$, т.к. они не зависят от концентрации твердых веществ. Следовательно, при увеличении давления в два раза концентрации CO и CO_2 увеличатся в два раза и, значит, скорости прямой и обратной реакций увеличатся в 2 раза, и равновесие в системе не смеется.

Пример 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры системы от 50°C до 70°C , если $\Delta H = 3\text{ kJ}$?

Решение. Скорость реакции, в соответствии с правилом Вант – Гоффа: $V_{t_2} / V_{t_1} = 3^{\frac{1}{2}} = 3^{\frac{1}{2}} = 9$ (в 9 раз).

2.5.1. Контрольные вопросы и задания

1. Каков физический смысл химического равновесия?
2. Сформулируйте закон действующих масс.
3. От чего зависит скорость химической реакции?
4. От чего зависит константа скорости химической реакции?
5. Напишите кинетическое уравнение реакции: $J_2 \text{ (г)} = 2J_1 \text{ (г)}$. Каков порядок этой реакции?
6. Каков порядок реакции диссоциации или разложения молекул, например, $H_2 \text{ (г)} = 2H$?
7. Каков порядок реакции разложения йодида водорода $2HI = H_2 + I_2$?
8. Что такое молекулярность реакции?
9. Какие реакции называются необратимыми? Приведите пример обратимой реакции.
10. Что такое константа равновесия?
11. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры от 30°C до 70°C , если температурный коэффициент = 2?
12. Определите, как изменится скорость прямой реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, если общее давление в системе увеличить в 4 раза, в 2 раза?
13. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:

$\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$; $H = +92,59 \text{ кДж}$.
Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

15. При синтезе аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):

$$[\text{N}_2] = 2,5; [\text{H}_2] = 1,8;$$

$[\text{NH}_3] = 3,6$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

16. Каковы функции катализатора? Изменяется ли его концентрация в результате реакции, и почему?

17. Что такое энзимы?

18. Что такое ингибиторы?

19. Влияют ли катализаторы на термодинамику реакции?

20. Что такое энергия активации?

Таблица 1

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещества	H298 кДж/моль	G298 кДж/моль	S 298 Дж/(моль К)
CS 2(г)	+115,3	+65,1	237,8
NO (г)	+90,4	+86,6	210,6
C6 H6 (г)	+82,9	+124,5	173,0
C2 H4 (г)	+50,3	+68,1	219,4
H2 S (г)	-20,2	-33,8	205,6
NH3 (г)	-46,2	-16,6	192,5
C H4 (г)	-74,8	-50,79	186,2
C2 H6 (г)	-84,7	-32,9	229,5
HCl (г)	-92,3	-95,3	186,7
CO (г)	-110,5	-137,3	197,4
CH3 OH (г)	-238,7	-166,3	126,7
C 2H5 OH(г)	-227,6	-174,8	160,7
H2 O (г)	-241,8	-228,8	188,7
H2 O (ж)	-285,8	-237,5	69,9
NH4 Cl (к)	-315,4	-343,6	94,6
CO2 (г)	393,5	-394,4	213,7
Fe2 O3 (к)	-822,1	-740,9	89,9
Ca (OH)2 (к)	-986,5	-896,8	83,4
Al2O3(к)	-1669,8	-1576,4	50,9

III. РАСТВОРЫ

3.1. Общие свойства растворов. Растворимость

Растворами называются гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Растворы образуются при взаимодействии частиц растворенного вещества и растворителя.

Образование растворов сопровождается, как правило, тепловыми эффектами, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. На растворимость веществ оказывает влияние природа растворяемого вещества и природа растворителя, температура, давление. С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается, растворимость газов в жидкостях уменьшается.

3.2. Способы выражения концентрации

Концентрация растворов определяется количеством вещества, заключенным в определенном весовом (объемном) количестве раствора или растворителя.

Процентная концентрация означает число граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 граммах раствора.

Молярная концентрация (Молярность) означает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора.

Моляльная – числом молей растворенного вещества в 1000 граммов растворителя.

Нормальная концентрация (нормальность) означает число грамм-эквивалентов вещества, содержащихся в 1 литре раствора.

Грамм-эквивалентом вещества называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

Эквивалентом элемента называют количество вещества в молях, которое соединяется с молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой (\mathcal{E}) называют массу одного эквивалента вещества, выраженную в граммах.

Эквивалентная масса элемента равна молярной массе

атомов элемента, деленной на его валентность.

Эквивалентная масса кислоты равна частному от деления ее молекулярной массы на основность кислоты.

Эквивалентная масса гидроксида равна частному от деления его молекулярной массы на валентность металла.

Эквивалентная масса соли равна частному от деления ее молекулярной массы на произведение числа ионов металла и его валентности.

В случае окислительно-восстановительных реакций эквивалент определяется числом принимаемых или отдаваемых электронов, то есть вещество может обладать разными эквивалентами.

Пример 1

Имеется раствор, содержащий 80,8 г уксусной кислоты в 1 л раствора (плотность раствора $d = 1,0097 \text{ г/мл}$).

Процентная концентрация

Вес раствора равен $P = v.d = 1000 \cdot 1,0097 \text{ г/см}^3 = 10009,7 \text{ г}$. Воспользовавшись определением, рассчитываем процентную концентрацию уксусной кислоты:

$$80,8 / 1009,7 \cdot 100 = 80\%$$

Молярная концентрация

Молекулярный вес уксусной кислоты равен $M = 60$ (CH_3COOH), следовательно, 80,8 г уксусной кислоты составляют $80,8 / 60 = 1,35$ молей. По определению, молярная концентрация данного раствора составляет 1,35 (обозначается 1,35 M).

Моляльная концентрация

1 л данного раствора весит 1009,7 г и содержит 80,8 г чистой воды, поэтому моляльность данного раствора равна

$$1,35 / 1009,7 - 80,8 / 1000 = 1,45.$$

Нормальная концентрация

Так как уксусная кислота одноосновная, то ее грамм-эквивалент равен молекулярному весу, поэтому в данном случае нормальная концентрация кислоты равна молярной концентрации и равна 1,35 (обозначается 1,35 n).

Пример 2

Вычислите: а) процентную ($C\%$); в) молярную (C_m); с) нормальную (C_n); д) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см³ воды, если плотность его 1,031 г/см³. Чему равен титр этого раствора?

Решение: а) массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащегося в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300$ г и, следовательно:

$$300 ----- 18 \quad C(\%) = 100 \cdot 18 / 300 = 6\%; \quad 100 ----- C\%$$

б) мольно-объемная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л раствора равна 1031 г ($P = v.d = 1000 \text{ мл} \cdot 1,031 \text{ г/мл} = 1031 \text{ г}$). Массу кислоты в 1 л раствора находим из соотношения

$$300 ----- 18 \quad x = 1031 \cdot 18 / 300 = 61,86 \quad 1031 ----- x$$

Молярность раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на мольную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль). $C_m = 61,86 / 97,99 M$;

с) нормальная концентрация, или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Так как эквивалентная масса $\text{H}_3\text{PO}_4 = M/3 = 97,99 / 3 = 32,66 \text{ г/моль}$, то $C_n = 61,86 / 32,66 = 1,89 n$.

д) Мольно-массовая, или моляльная, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя. Массу H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения

$$282 ----- 18 \quad x = 1000 \cdot 18 / 282 = 63,83.$$

Отсюда

$$1000 ----- x \quad C_m = 63,83 / 97,99 = 0,65 M.$$

Титром раствора называется количество граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86 / 1000 = 0,06186 \text{ г/см}^3$. Зная нормальность раствора и эквивалентную массу (m_e) растворенного вещества, титр легко найти по формуле $T = C_n \cdot m_e / 1000$.

Пример 3. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н раствора щелочи. Чему равна нормаль-

ность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно-пропорциональны их нормальностям, то есть

$$V_1/V_2 = C_{H_2}/C_{N_1}, \text{ или } V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2, \text{ следовательно,}$$

$$50 \cdot C_{N_1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{N_1} = 25 \cdot 0,5/50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 4. К 1 л 10% -ного раствора KOH (плотность 1,092 г/см³) прибавили 0,5 л 5% -ного раствора KOH (плотность 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса 1 л 10% -ного раствора KOH равна 1092 г ($P = v \cdot d = 1000 \cdot 1,092 = 1092$ г). В этом растворе содержится $1092 \cdot 10 / 100 = 109,2$ г KOH. Масса 0,5 л 5% -ного раствора KOH равна $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится

$522,5 \cdot 5 / 100 = 26,125$ г KOH. В общем объеме полученного раствора (2 л) масса KOH составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г.

Отсюда, молярность этого раствора $C_m = 135,325 / 2 \cdot 56,1 = 1,2 M$, где 56,1 г/моль – молярная масса KOH.

Пример 5. Какой объем 96% -ной серной кислоты, плотность которой 1,84 г/см³, требуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

Решение. Эквивалентная масса серной кислоты равна половине молярной массы ($\text{Эк} = M/2 = 98,08/2 = 49,04$ г/моль). Для приготовления 3 л 0,4 н раствора требуется

$$49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

Масса 1 см³ 96% -ной кислоты равна 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4 . Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н раствора надо взять $58,848 : 1,766 = 33,32$ см³ этой кислоты.

3.3. Электролиты и электролитическая диссоциация

Известно, что электрический ток в цепи возникает либо за счет движения электронов в металлах (проводники I рода), либо за счет движения ионов в электрическом поле (проводники II рода – растворы химических соединений ионного строения). Поэтому при-

нято все вещества условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) электролиты – растворы веществ, обладающих ионной проводимостью; б) неэлектролиты – вещества, растворы которых не обладают ионной проводимостью. К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, которые распадаются (диссоциируют) на ионы под действием молекул растворителя (чаще всего, воды). Распад электролитов на положительные и отрицательные ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией. Диссоциация – обратимый процесс, то есть в растворах электролитов наряду с ионами имеются и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации $\alpha = N'/N$, где N' – число распавшихся на ионы молекул, N – общее число растворенных молекул. С уменьшением концентрации электролита, то есть при разбавлении его водой, степень диссоциации увеличивается. По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. Сильные электролиты полностью диссоциируют при растворении в воде. Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами, а уравнения этих реакций – ионными уравнениями. При составлении ионно-молекулярных уравнений реакций вещества, малодиссоциированные, малорастворимые и газообразные записываются в молекулярной форме.

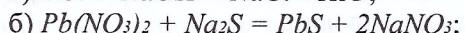
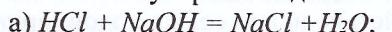
3.4. Ионно-молекулярные уравнения

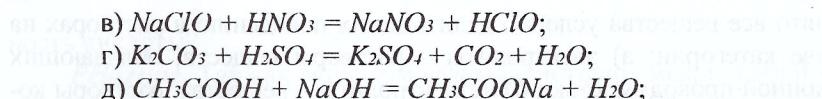
Ионно-молекулярные уравнения помогают понять особенности протекания реакций между электролитами. При этом следует помнить, что суммы электрических зарядов в левой и правой частях уравнения должны быть равны. В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих частей равенства исключаются.

Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:

- а) HCl и NaOH ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ;
- г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH .

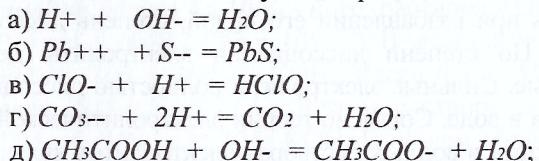
Решение 3. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:





Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, так как в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов ($H_2O, HClO$), осадка (PbS) и газа (CO_2).

В реакции д) два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и воды (более слабого электролита, чем уксусная кислота), то равновесие реакции смешено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства а) Na^+ и Cl^- ; б) Na^+ и NO_3^- ; в) Na^+ и NO_3^- ; г) K^+ и SO_4^{2-} ; д) Na^+ , получим ионно-молекулярные уравнения для соответствующих реакций:

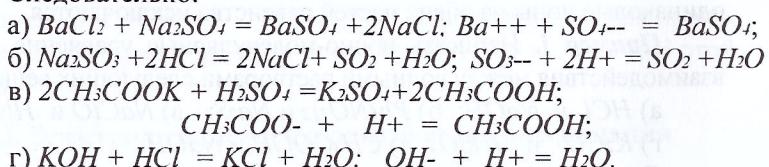


Пример 2. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакции взаимодействия между следующими веществами:

а) $BaCl_2$ и Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_3 и HCl ; в) CH_3COOK и H_2SO_4 ; г) KOH и HCl .

Решение. Обменные реакции между электролитами являются практически необратимыми и идут до конца в случае образования малорастворимых, малодиссоциирующих и газообразных соединений, которые записываются в виде молекул, а сильные электролиты в виде тех ионов, на которые они диссоциируют.

Следовательно:



3.5. Гидролиз солей

Гидролиз – взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация соответствующих солей в водных растворах.

Гидролиз не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например, KCl .

Растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют кислую реакцию. И чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.

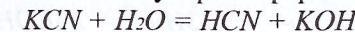
Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют щелочную реакцию; и чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.

3.5.1. Примеры гидролиза солей

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) KCN , б) Na_2CO_3 , в) $ZnSO_4$. Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты – HCN и сильного основания – KOH . При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катион K^+ и анион CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит, анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN . Соль гидролизуется, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$, то есть в результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию. Уравнение гидролиза цианида калия в молекулярной форме имеет вид:

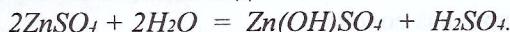


б) Карбонат натрия (Na_2CO_3) – соль слабой двухосновной угольной кислоты (H_2CO_3) и сильного основания ($NaOH$). В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза $CO_3^{2-} + H_2O = HC_03^- + OH^-$. То есть в результате гидролиза в растворе появляется избыток

ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию. Уравнение гидролиза Na_2CO_3 в молекулярной форме имеет вид:

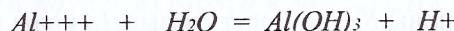


в) Сульфат цинка ($ZnSO_4$) – соль слабого многокислотного основания $Zn(OH)_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{++} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли $Zn(OH)^+$. Образование молекул $Zn(OH)_2$ не происходит так как ионы $Zn(OH)^+$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $Zn(OH)_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой стадии. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза: $Zn^{++} + H_2O = Zn(OH)^+ + H^+$, то есть в растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор $ZnSO_4$ имеет кислую реакцию. В молекулярной форме уравнение гидролиза $ZnSO_4$ имеет вид:

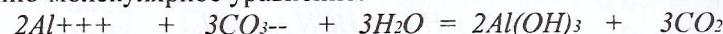


Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакций.

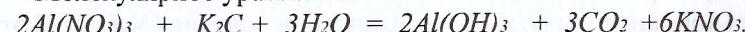
Решение. Соль $Al(NO_3)_3$ гидролизуется по катиону, а K_2CO_3 по аниону:



Если растворы солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $Al(OH)_3$ и CO_2 . Ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение:



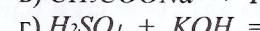
3.5.2. Контрольные вопросы и задания

- Что такое растворимость?
- Разница между растворами электролитов и неэлектролитов.
- Назовите сильные и слабые электролиты.

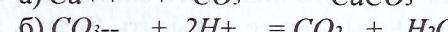
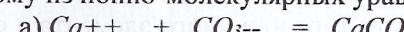
4. Кислота с точки зрения теории электролитической диссоциации.

5. Основание с точки зрения теории электролитической диссоциации.

6. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимодействия следующих веществ:



7. Составьте по три молекулярных уравнения реакций к каждому из ионно-молекулярных уравнений:



8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: K_2S , $CuSO_4$, Na_2CO_3 .

9. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде: а) хлорида аммония, б) цианида натрия, в) ацетата лития.

10. Какую реакцию должны иметь растворы следующих солей: NH_4CN ; CH_3COOK ; NH_4NO_3 ?

11. Какие из солей K_2S , KCl , NH_4Cl подвергаются гидролизу? Напишите ионно-молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

3.6. Окислительно-восстановительные реакции

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. *Окисление* – это отдача электронов веществом, то есть повышение степени окисления.

Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом (понижение степени окисления элемента).

Металлы в окислительно-восстановительных реакциях проявляют восстановительные свойства, отдавая свои электроны, они переходят в положительно заряженные ионы.

В главных подгруппах периодической системы восстановительная способность нейтральных атомов растет с увеличением радиуса атома. Так, в ряду $Na—Fr$ более слабым восстановителем является Na , а более сильным — Fr , который вообще является самым сильным восстановителем из всех элементов периодической таблицы Д.И.Менделеева.

Окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы, положительно заряженные ионы металлов, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в состоянии высшей или промежуточной степени окисления.

В IV-VII группах периодической системы окислительные свойства уменьшаются с возрастанием атомных радиусов, поэтому из простых веществ самым сильным окислителем является фтор.

Следует помнить, что атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электрон) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электрон) и проявляет только восстановительные свойства.

Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (в зависимости от среды).

Реакции окисления–восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток ионов H^+), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид – ионов). Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную используют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяются растворы гидроксидов калия или натрия.

Пример 1. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , $KMnO_4$, определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления $n(N)$ в указанных соединениях равна, соответственно: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая);

$n(S)$ – равна, соответственно: -2 (низшая), +4 (промежуточ-

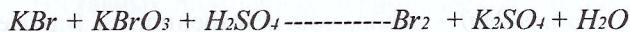
ная), +6 (высшая); $n(Mn)$ – равна, соответственно: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители. HNO_3 , H_2SO_4 , $KMnO_4$ – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители (в зависимости от среды).

Пример 2. Могут ли происходить окислительно–восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и HJ ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение. а) Определяем степень окисления: $n(S)$ в H_2S = -2; $n(J)$ в HJ = -1. Так как сера и йод имеют свои низшие степени окисления, то оба взятых вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) $n(S)$ в H_2S = -2 (низшая); $n(S)$ в H_2SO_3 = +4 (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем, H_2SO_3 будет окислителем; $n(S)$ в H_2SO_3 = +4 (промежуточная), $n(Cl)$ в $HClO_4$ = +7 (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет уже восстановителем.

3.6.1. Контрольные вопросы и задания

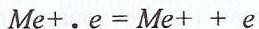
- Какие реакции называются окислительно–восстановительными?
- Назовите вещества, проявляющие только восстановительные свойства.
- Назовите вещества, проявляющие только окислительные свойства.
- Какие вещества могут проявлять окислительные или восстановительные свойства и от чего это зависит?
- Назовите самый сильный восстановитель.
- Назовите самый сильный окислитель.
- Что такое степень окисления?
- Как ведут себя атомы элементов с промежуточной степенью окисления?
- Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: $As(-3) \rightarrow As(+5)$; $N(+3) \rightarrow N(-3)$; $S(-2) \rightarrow S(0)$
- Какие из реакций, протекающих по схемам:
 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$



являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой реакции, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем. Расставьте коэффициенты.

3.7. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Известно, что в узлах кристаллической решетки металла расположены ионы металла, находящиеся в равновесии со свободными электронами (“электронный газ”)



При погружении металла в раствор, под действием полярных молекул воды ионы Me^+ отрываются от поверхности и переходят в жидкую фазу, которая при этом заряжается положительно, а металл (пластина, электрод) становится заряженным отрицательно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе

“ Me^+ – раствор” возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком – электродным потенциалом. Абсолютное значение электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов измеряемого электрода и электрода сравнения

Если пластинку некоторого металла погрузить в раствор его соли с концентрацией Me , равной 1 Моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при комнатной температуре и характеризует стандартный электродный потенциал этого металла E_0 (Таблица 2).

Потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак (-), а знаком (+) отмечены потенциалы электродов, являющихся окислителями. Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый электрохимический ряд напряжений металлов.

Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него.

Все металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал, т.е. находящиеся в ряду напряжения металлов левее водорода, способны вытеснить его (Н) из растворов кислот.

Электродные потенциалы измеряют в приборах, называемых гальваническими элементами. При схематической записи гальванического элемента границу раздела между проводником I рода (металл) и проводником II рода (раствор) обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками II рода – двумя вертикальными чертами.

В соответствии с разделением окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции, электродвижущую силу (ЭДС) также принято представлять в виде разности двух величин, каждая из которых отвечает данной полуреакции. Эти величины называются электродными потенциалами. Необходимое условие работы гальванического элемента – положительная разность потенциалов электродов. Вещество, потенциал которого выше, всегда играет роль окислителя, т.е. $E_{ок} > E_{восст}$ и $E_{э} = E_{ок} - E_{восст} = E_{кат} - E_{ан}$.

Для работы гальванического элемента можно создать необходимую разность потенциалов, используя один и тот же раствор разной концентрации и одинаковые электроды. В этом случае гальванический элемент называется концентрационным. Вычисление электродного потенциала ($E_{э}$) проводят по уравнению Нернста:

$$E_{э} = E_0 + 0,059/n \lg C, \text{ где}$$

E_0 – стандартный электродный потенциал;

n – число электронов, принимающих участие в процессе RED-OX;

C – концентрация ионов металла (активность) в растворе, Моль/л.

Разность потенциалов считается положительной, если токообразующая реакция в данном направлении протекает самопроизвольно. Максимальная электрическая работа, отнесенная к 1

Моль, равна произведению заряда nF , перенесенного от одного электрода к другому, на значение ЭДС ($E_\text{э}$):

$A \text{ max.}$ полезная работа $= -G = nFE_\text{э} = A \text{ max.}$ электрическая работа.

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции (ΔG) можно рассчитать $E_\text{э}$ и наоборот,

$$E_\text{э} = -G/nF.$$

3.7.1. Решение типовых задач

Задача 1. Вычислите электродный потенциал цинка, опущенного в раствор его соли с концентрацией ионов цинка 0,001 моль/л.

Решение. Вычисление электродного потенциала производят по уравнению Нернста: $E = E_0 + 0,059/n \lg C$

Стандартный электродный потенциал цинка $E_0 = -0,76\text{ В}$. Отсюда $E_\text{э} = -0,76 + 0,059/2 \lg 10 = -0,76 - 0,0295 \cdot 3 = -0,85\text{ В}$.

Задача 2. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов и значения G (см. табл.), укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:



Решение. Составим гальванический элемент, отвечающий этой реакции. В данной реакции происходит окисление атома железа $\text{Fe}(0) - 2e = \text{Fe}(++)$ и восстановление ионов кадмия $\text{Cd}(++) + 2e = \text{Cd}(0)$.

Схема гальванического элемента согласно электродным потенциалам имеет следующий вид (-) $\text{Fe}|\text{Fe}^{++}||\text{Cd}^{++}|\text{Cd}(0)$ (+).

Подставляя численные значения, определяем ЭДС этого гальванического элемента: $E_\text{э} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} = -0,40 - (-0,44) = 0,04\text{ В}$. Известно, что окислительно-восстановительная реакция, характеризующая работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $G < 0$. Изменение величины энергии Гиббса с величиной ЭДС связано соотношением: $G = -nF \cdot E_\text{э}$, где

n – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – постоянная Фарадея (9,65 · 10 Кл/Моль)

$E_\text{э}$ – ЭДС элемента

Энергия Гиббса: $G = -nF \cdot E_\text{э} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720\text{Дж.}$

Так как $G < 0$, то данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе, и реакция протекает самопроизвольно.

Задача 3. Константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе (-) $\text{Zn}|\text{Zn}^{++}||\text{Cd}^{++}|\text{Cd}$ (+) равна 2,022 · 10. Определить электродный потенциал кадмия, если электродный потенциал цинка $E_{\text{zn}/zn} = -0,789\text{ В}$.

Решение. В данном гальваническом элементе протекает реакция $\text{Cd}^{++} + \text{Zn}(0) = \text{Zn}^{++} + \text{Cd}(0)$. Между константой равновесия реакции и ЭДС гальванического элемента существует зависимость: $E_\text{э} = 0,059/n \cdot \lg K$. Находим ЭДС реакции: $E_\text{э} = 0,059/2 \cdot \lg 2,022 \cdot 10 = 0,0295 \cdot 5,3059 = 0,157\text{ В}$. $E_{\text{cd}^{++}/cd} = E_\text{э} - E_{\text{zn}^{++}/zn} = 0,157 - 0,789 = -0,632\text{ В}$.

Задача 4. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта ($E_{\text{Ni}^{++}/Ni} = -0,25\text{ В}$; $E_{\text{Co}^{++}/Co} = -0,277\text{ В}$). Изменится ли это соотношение, если изменить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 Моль/л, а кобальта – 0,1 Моль/л?

Решение. Электродный потенциал металла зависит от концентрации его ионов в растворе по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + 0,059/n \cdot \lg C.$$

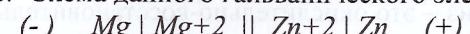
$$E_{\text{Ni}^{++}/Ni} = -0,25 + 0,059/2 \cdot \lg 10 = -0,25 - 0,0295 = -0,338\text{ В.}$$

$$E_{\text{Co}^{++}/Co} = -0,277 + 0,0295 \cdot (-1) = -0,307\text{ В.}$$

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

Задача 5. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в раствор их ионов с активной концентрацией 1 Моль/л. Какой металл является анодом, какой – катодом? Напишите уравнение ОВР, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента



Магний имеет меньший потенциал (-2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс ($\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{+2}$). Цинк, потенциал которого (-0,763 В) – катод, т.е. электрод, на котором происходит восстановительный процесс ($\text{Zn}^{+2} + 2e = \text{Zn}$).

Уравнение ОВР, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов: $Mg + Zn^{2+} = Mg^{2+} + Zn$. Для определения ЭДС этого элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Т.к. концентрация ионов в растворе равна 1Моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов этих электродов:

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

3.7.2. Контрольные вопросы

1. Процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванические элементы).
2. Проводники I и II рода.
3. Понятие об электродном потенциале.
4. Анодные и катодные процессы в электрохимии.
5. Токообразующая реакция в гальваническом элементе Даниэля – Якоби.
6. Схематическая запись гальванического элемента.
7. ЭДС гальванического элемента.
8. Энергия Гиббса и максимальная электрическая работа.
9. Концентрационные гальванические элементы. Уравнение Нернста.

10. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди 0,1 моль/л у одного электрода и 0,001моль/л у другого электрода при 298 К.

11. Изменится ли ЭДС гальванических элементов при уменьшении активности каждого вида ионов в 100 раз:

1. $Cu|Cu^{2+}||Zn^{2+}|Zn$;
2. $Ag|Ag^{+}||Zn^{2+}|Zn$. Ответ подтвердите расчетом.

3.8. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, вызываемый электрическим током при прохождении его через раствор или расплав электролита.

В общем случае на аноде легче окисляются те атомы, молекулы и ионы, потенциалы которых в данных условиях наиболее низкие, а восстанавливаются на катоде легче те, потенциалы ко-

торых наиболее высокие.

Между массой превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая выражается двумя законами Фарадея.

I закон Фарадея. Для любого данного электродного процесса масса превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = k \cdot Q,$$

где m -масса превращенного вещества, г ; Q - количество электричества, Кл , равное произведению силы тока ($I, \text{А}$) на время ($t, \text{с}$). Известно, что $Q = I \cdot t$; k – электрохимический эквивалент вещества, выражющийся числом граммов его, превращенных одним кулоном электричества.

II закон Фарадея. При пропускании равного количества электричества через растворы разных электролитов масса каждого из веществ, претерпевающих превращение, пропорциональна его химическому эквиваленту:

$$m_1:m_2:m_3\dots = \mathcal{E}_1:\mathcal{E}_2:\mathcal{E}_3\dots$$

Если масса одного из превращенных веществ при прохождении определенного количества электричества оказалась равной его химическому эквиваленту ($m_1 = \mathcal{E}_1$), то и для других веществ окажутся справедливы равенства $m_2 = \mathcal{E}_2$, $m_3 = \mathcal{E}_3\dots$ и т.д.

Таким образом, для превращения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется одно и то же количество электричества, называемое постоянной Фарадея

$$(F = 96494 \text{ Кл/г-экв}).$$

На основании **II закона Фарадея** можно написать:

$$k = \mathcal{E}/F, \text{ с учетом того, что } m = k \cdot Q, \text{ получим}$$

$m = k \cdot Q = \mathcal{E}/F \cdot Q = \mathcal{E}/F \cdot I \cdot t$, т.е. объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = \mathcal{E}/F \cdot I \cdot t \text{, или } m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / F$$

3.8.1. Решение типовых задач

Задача 1. Какой силы ток был пропущен через водный раствор $AgNO_3$, если через 1,5 часа на катоде выделилось 108г серебра?

Решение. Время ($t = 1,5$ часа = 90 мин. 30 с = 5400 с). Из объединенного закона Фарадея (3) находим силу тока $I = m \cdot 96500 / \mathcal{E} \cdot t = 108 \cdot 96500 / 108 \cdot 5400 = 965 / 54 = 17,87$ А.

Задача 2. Какое количество электричества нужно пропустить через водный раствор $CuSO_4$, чтобы на катоде выделилось $31,77$ г меди?

Решение. Из формулы (1) находим: $Q = m/k = 31,77$. $F/\mathcal{E} = 31,77$. $96500 / 31,77 = 96500$ кулоны. (Эквивалент меди равен $31,77$).

Задача 3. Чему равен выход по току при электролизе водного раствора хлорида меди, если при прохождении через раствор 96500 Кл на катоде выделилось $28,8$ г Cu ?

Решение. Масса меди, полученная практически, равна $28,8$ г. Теоретически эта масса должна быть: $m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / 96500 = 31,77 \cdot 96500 / 96500 = 31,77$ г. Выход по току $B(m) = 28,8 / 31,77 \cdot 100\% = 90,65\%$.

Задача 4. Чему равен эквивалент двухвалентного металла (и что это за металл) если в результате электролиза на катоде выделилось $27,9$ г металла при силе тока $17,87$ А в течение $1,5$ часов?

Решение. Из объединенного закона Фарадея $m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / F$ находим эквивалент металла $\mathcal{E} = m \cdot F / I \cdot t = 27,9 \cdot 96500 / 17,87 \cdot 5400 = 27,9$. Известно, что эквивалент элемента определяется по формуле: $\mathcal{E} = A / n$, где A – атомный вес элемента, n – валентность его. Находим атомный вес $A = \mathcal{E} \cdot n = 27,9 \cdot 2 = 55,8$ г.

По таблице Менделеева определяем, что это железо.

Задача 5. Электролиз раствора $ZnSO_4$ проводили в течение 5 час., в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Вычислите силу тока при электролизе.

Решение. Из формулы $m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / F$ находим

$$I = m \cdot F / \mathcal{E} \cdot t = m / \mathcal{E} \cdot F / t.$$

Т.к. количество кислорода дано в объемных единицах, то отношение m/\mathcal{E} заменяется отношением $V(O_2)/V\mathcal{E}(O_2)$, где $V(O_2)$ -объем кислорода в литрах; $V\mathcal{E}(O_2)$ - эквивалентный объем кислорода в литрах, тогда $I = V_{O_2} \cdot 96500 / V\mathcal{E}(O_2) \cdot t$

Эквивалентный объем кислорода при н.у. равен $22,4 : 4 = 5,6$ л. Подставив в приведенную формулу значения $V_{O_2} = 6$ л; $V\mathcal{E}(O_2) = 5,6$ л; $t = 5 \cdot 60 \cdot 60 = 18000$ с, находим:

Сила тока $I = 6$ л. $96500 / 5,6 \cdot 18000 = 5,74$ А.

Задача 6. Сколько граммов гидроксида калия образовалось у катода при электролизе K_2SO_4 , если на аноде выделилось $11,2$ л кислорода (н.у.)?

Решение. Эквивалентный объем кислорода (н.у.) равен $22,4 : 4 = 5,6$ л, (т.к. в реакции принимают участие четыре электрона). Т.е., $11,2$ л содержат две эквивалентные массы кислорода. Следовательно, при электролизе у катода образовалось две эквивалентные массы гидроксида калия $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г

($56,11$ г/моль – мольная и эквивалентная масса KOH).

Задача 7. Пусть через последовательно включенные в сеть постоянного тока растворы $AgNO_3$, $CuSO_4$ и $AuCl_3$ в течение 10 минут пропускался ток силой 5 А. Сколько за это время осаждет на катодах серебра, меди и золота?

Решение. Т.к. сила тока в $1A$ соответствует прохождению одного кулона в секунду, за все время опыта через растворы прошло ($Q = I \cdot t$) $5 \cdot 10 \cdot 60 = 3000$ кулоны. Следовательно, выделилось:

$$Ag = 107,9 / 1 \cdot 3000 / 96500 = 3,36$$
 г;

$$Cu = 63,6 / 2 \cdot 3000 / 96500 = 0,99$$
 г;

$$Au = 196,9 / 3 \cdot 3000 / 96500 = 2,04$$
 г.

3.8.2. Контрольные вопросы

1. Электролиз (определение).
2. I закон Фарадея.
3. II закон Фарадея.
4. Объединенный закон Фарадея.
5. Анодные и катодные процессы при электролизе. Растворимые и нерастворимые аноды.
6. Технические применения электролиза. Гальваностегия и гальванопластика.
7. Электрохимическое рафинирование металлов.
8. Электролиз раствора $ZnSO_4$ проводили в течение 5 час. В результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Вычислите силу тока.
9. Электролиз раствора $AgNO_3$ проводили при силе тока 2 А в течение 4 час. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?
10. Сколько времени проводят электролиз раствора электролита при силе тока 5 А, если на катоде выделяется $0,1$ эквивалент-

ной массы вещества? Сколько вещества выделяется на аноде?

11. Вычислите силу тока, зная, что при электролизе раствора KOH в течение 1час 15 мин.20 с. На аноде выделилось 6,4г кислорода. Какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде?

12. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора $CuSO_4$ в течение 1,5час при силе тока 3A?

Таблица 2

**Стандартные электродные потенциалы E_0
некоторых металлов (ряд напряжений)**

Электрод	$E_0, В$	Электрод	$E_0, В$
Li^+ / Li	-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	-0,127
Ca^{2+} / Ca	-2,87	Fe^{3+} / Fe	-0,037
Na^+ / Na	-2,714	$2H^+ / H_2$	-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	-1,603	Cu^+ / Cu	+0,52
Mn^{2+} / Mn	-1,18	$Hg^{2+} / 2Hg$	+0,79
V^{2+} / V	-1,18	Ag^+ / Ag	+0,80
Cr^{2+} / Cr	-0,913	Hg^{2+} / Hg	+0,85
Zn^{2+} / Zn	-0,763	Pt^{3+} / Pt	+1,19
Cr^{3+} / Cr	-0,74	Ti^{3+} / Ti	+1,25
Fe^{2+} / Fe	-0,44	Pb^{4+} / Pb	+1,45

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. М., “Высшая школа”, 1998
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М., “Химия”, 1997
3. Фролов В.В. Химия. “Высшая школа”, 1979
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М., “Высшая школа”, 1981
5. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. М., “Химия”, 1979
6. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М., “Химия”, 1998