

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

**Н. А. Дервояд, Т. И. Александрова**

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ПОСОБИЕ**

**по одноименному курсу**

**для студентов специализации 1-36 02 01 04**

**«Организация и управление литейным производством»  
дневной формы обучения**

**Электронный аналог печатного издания**

**Гомель 2009**

УДК 541.1(075.8)  
ББК 24.5я73  
Д36

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом  
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 5 от 16.05.2007 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Химия» БелГУТа д-р техн. наук, проф. *А. С. Неверов*;  
зав. каф. «Машины и технология литейного производства»  
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Л. Е. Ровин*

**Д36 Дервояд, Н. А.**

Физическая химия : пособие по одному курсу для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» днев. формы обучения / Н. А. Дервояд, Т. И. Александрова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2009. – 93 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://lib.gstu.local>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-420-838-1.

Рассмотрены основные понятия и законы химической термодинамики, химической кинетики гомогенных и гетерогенных процессов, химического равновесия, термодинамики поверхностных явлений и адсорбции, физико-химического анализа и диаграмм состояния двухкомпонентных систем, растворов и коллоидных систем, коррозии и защиты металлов от коррозии.

Для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» дневной формы обучения.

**УДК 541.1(075.8)  
ББК 24.5я73**

**ISBN 978-985-420-838-1**

© Дервояд Н. А., Александрова Т. И., 2009  
© Учреждение образования «Гомельский  
государственный технический университет  
имени П. О. Сухого», 2009

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия, являясь одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Изучение физической химии способствует формированию у студентов диалектического мышления, выработке научного взгляда на мир в целом.

Физическая химия как наука имеет многообразные перспективы во всех направлениях развития научно-технического прогресса.

Творческое применение законов физической химии к конкретным литейным и металлургическим процессам позволяет вскрыть механизм протекания химических реакций в расплавах и управлять ими вплоть до момента заливки расплава в литейную форму, создавая тем самым благоприятные условия проведения технологического процесса плавки.

Программа курса физической химии составлена в соответствии с современным уровнем развития химической науки и требованиями к подготовке высококвалифицированных специалистов-инженеров для народного хозяйства страны.

Настоящее пособие составлено в соответствии с учебной программой дисциплины «Физическая химия» для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» дневной формы обучения по разделам: химическая термодинамика, химическая кинетика гомогенных и гетерогенных процессов, химическое равновесие, растворы и коллоидные системы, термодинамика поверхностных явлений и адсорбция, физико-химический анализ и диаграммы состояния двухкомпонентных систем, коррозия и защита металлов от коррозии.

В каждом разделе приводится теоретическое введение, примеры решения типовых задач по теме раздела, а также задачи, требующие решения, и ответы к ним в приложении.

Курс физической химии читается студентам 1-го курса в течение одного семестра. Текущий контроль осуществляется путем активного участия студентов в процессе выполнения лабораторных работ, проведения консультаций и практических занятий, экзамена.

При изучении данного курса полезно знание таких дисциплин как:

- Физика (молекулярная физика, газовые законы, законы сохранения энергии);
- Высшая математика.

## РАЗДЕЛ I

### Термодинамика. Элементы химической термодинамики. Энергетика химических процессов

При решении задач этого раздела см. табл. П.1.1, П.1.2, П.1.3.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой* (в переводе с греч. – «движение теплоты»). Термодинамика базируется, в основном, на двух законах, называемых первым и вторым началами термодинамики, хотя известны три закона термодинамики.

Термодинамика устанавливает законы превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

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. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, *эндотермическими*. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – *закона сохранения материи*. Теплота  $Q$ , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$ :

$$Q = \Delta U + A \text{ или } \Delta U = Q - A. \quad (1.1)$$

Внутренняя энергия системы  $U$  – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. *Внутренняя энергия* – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  веществ неизвестно, т. к. нельзя привести систему в со-

стояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является *функцией состояния*, т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс  $\Delta U = U_2 - U_1$ , где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ . Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ . Если  $U_2 < U_1$ , то  $\Delta U < 0$ .

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях  $A$  – это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении  $A = p\Delta V$ , где  $\Delta V$  – изменение объема системы ( $V_2 - V_1$ ). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ( $p$ -const,  $T$ -const) теплота

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad (1.1')$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму  $U + pV$  обозначим через  $H$ , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.2)$$

Величину  $H$  называют *энтальпией*. Таким образом, теплота при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе  $Q_p$  равна изменению энтальпии системы  $\Delta H$  (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.3)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ( $V = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ ), при котором  $\Delta V = 0$ , равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.4)$$

Теплоты химических процессов, протекающих при  $p$ ,  $T = \text{const}$  и  $V$ ,  $T = \text{const}$ , называют *тепловыми эффектами*. Тепловые эффекты изобарного и изохорного процессов не равны между собой.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Аналогично

$$Q_p = Q_V + p\Delta V. \quad (1.5)$$

Используя уравнение Клапейрона–Менделеева  $PV = nRT$ , можно заменить произведение  $p\Delta V$  равным ему произведением  $nRT$ , тогда получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \text{ или } \Delta U = \Delta H - \Delta nRT. \quad (1.6)$$

Аналогично

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT,$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ, происходящее в результате химической реакции;

$$\Delta n = n_2 - n_1,$$

где  $n_2$  – число молей газообразных продуктов реакции;  $n_1$  – число молей газообразных исходных веществ.

Для процесса, сопровождающегося выделением теплоты (экзотермического процесса),  $Q_p(\Delta H)$  и  $Q_V(\Delta U)$  считаются отрицательными, т. к. реакция приводит к уменьшению энтальпии и внутренней энергии системы:

$$Q_p(\Delta H) < 0, \text{ т. к. } H_2 < H_1, \text{ или}$$

$$Q_V(\Delta U) < 0, \text{ т. к. } U_2 < U_1.$$

Для эндотермического процесса, который сопровождается поглощением теплоты, тепловой эффект считается положительным, т. к. в результате процесса энтальпия и внутренняя энергия системы увеличиваются:

$$Q_p(\Delta H) > 0, \text{ т. к. } H_2 > H_1, \text{ или}$$

$$Q_V(\Delta U) > 0, \text{ т. к. } U_2 > U_1.$$

Энтальпия измеряется в тех же единицах, что и внутренняя энергия, т. е. в кДж или ккал, отнесенных обычно к 1 молю вещества.

При изотермическом процессе передача теплоты от одной системы к другой производится при постоянной температуре. Для идеального газа  $dU = 0$ , поэтому  $\delta Q_T = \delta A$ , т. е. все сообщенное газу тепло превращается в работу:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.7)$$

При изохорическом процессе  $V = \text{const}$ , а  $\delta A = p dV = 0$ , следовательно  $A = 0$ ,  $\delta Q_V = dU$  или  $Q_V = \Delta U$ , т. е. все тепло, подводимое к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT. \quad (1.8)$$

При изобарическом процессе  $p = \text{const}$  работа не равна нулю.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1), \quad (1.9)$$

для идеального газа  $A = nR(T_2 - T_1)$ .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{\text{х.р}}$ ) равен сумме энтальпий (теплот) образования  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{0\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{0\text{исх}}. \quad (1.10)$$

Из закона Гесса вытекают несколько следствий. Два важнейших из них позволяют определять тепловые эффекты любых химических реакций через теплоты образования и теплоты сгорания.

Под энтальпией (теплотой) образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при постоянном давлении и температуре. Энтальпию (теплоту) образования чаще всего определяют при стандартных условиях:  $T = 298 \text{ К}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $p = 1 \text{ атм}$  ( $101325 \text{ Па}$ ), в этом случае она называется *стандартной энтальпией*

(теплотой) образования  $\Delta H_{298}^0$  или  $\Delta H_{обр}^0$  (надстрочный знак 0 указывает стандартное давление, знак 298 – температуру).

Стандартные энтальпии (теплоты) образования простых веществ ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Al\dots$ ) условно принимаются равными нулю. Стандартные теплоты образования химических соединений приведены в справочной литературе (табл. П.1.1).

Некоторые соединения не удается получить из простых веществ, поэтому нельзя измерить их энтальпию (теплоту) образования. В этих случаях пользуются значениями теплот сгорания.

Теплотой сгорания  $\Delta H_{сгор}^0$  называется тепловой эффект реакции сгорания одного моля данного вещества при данных условиях ( $p$  и  $T$ ):

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{сгор}^0 \text{исх} - \sum \Delta H_{сгор}^0 \text{прод} \quad (1.11)$$

(значения которых приведены в справочной литературе).

### Химическое сродство

Второй закон термодинамики, известный как закон возрастания энтропии, утверждает, что различные виды энергии могут полностью превращаться в теплоту, но невозможно полное превращение теплоты в работу.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением теплоты (принцип Бергго), но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны система стремится к упорядочиванию (агрегации), с другой стороны, система стремится к беспорядку (дезагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией* ( $S$ ).

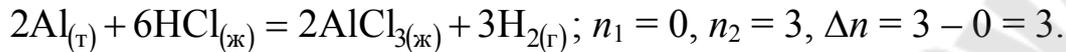
Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы.

Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, диссоциации, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т. д.

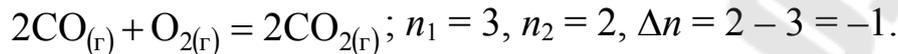
Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. д. ведут к уменьшению энтропии.

Об изменении энтропии в химических реакциях судят следующим образом:

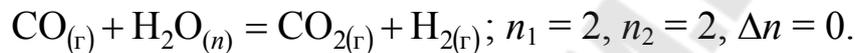
1. Если при химической реакции происходит увеличение числа молей газообразных продуктов, то  $\Delta S > 0$ :



2. Если при химической реакции происходит уменьшение числа молей газообразных продуктов, то  $\Delta S < 0$ :



3. Если при химической реакции не происходит изменение числа молей газообразных веществ, то  $\Delta S = 0$ :



Энтропия является функцией состояния системы и ее изменение ( $\Delta S$ ) зависит от начального ( $S_1$ ) и конечного ( $S_2$ ) состояния системы и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{x.p} = \sum S_{\text{прод.реакц}}^0 - \sum S_{\text{исх.в}}^0, \quad (1.12)$$

$\Delta S = S_2 - S_1$ , если  $S_2 > S_1$ , то  $\Delta S > 0$ ; если  $S_2 < S_1$ , то  $\Delta S < 0$ ;

$$\Delta S_{\text{фаз.перех}} = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перех}}}{T_{\text{фаз.перех}}};$$

$$\Delta S_{\text{обр.проц}} = \frac{\Delta H_{\text{обр.проц}}}{T}. \quad (1.12')$$

Изменение энтропии при нагревании газа при постоянном объеме ( $\Delta S_1$ ) и постоянном давлении ( $\Delta S_2$ ) вычисляют:

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = C_V \cdot \ln(T_2 / T_1);$$

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1 = C_p \cdot \ln(T_2 / T_1), \quad (1.13)$$

где  $C_V, C_p$  – молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно, Дж/К.

Значения энтропии приведены в табл. П.1.2.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка  $\approx T\Delta S$ . Энтропия выражается

в Дж/(моль · К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению ( $H$ ) и стремления к беспорядку ( $TS$ ). При  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  общую движущую силу процесса, которую обозначают  $\Delta G$ , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.14)$$

Величина  $G$  называется *изобарно-изотермическим потенциалом* или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta G_{\text{обр}}^0 \text{ прод} - \sum \Delta G_{\text{обр}}^0 \text{ исх}. \quad (1.15)$$

Значения  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  приведены в справочной литературе табл. П.1.3.

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения  $\Delta G$ . Если  $\Delta G < 0$ , процесс принципиально осуществим; если  $\Delta G > 0$ , процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше  $\Delta G$ , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T\Delta S$ .

Из соотношения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых  $\Delta H > 0$  (эндотермические). Это возможно, когда  $\Delta S > 0$ , но  $(T\Delta S) > (\Delta H)$ , и тогда  $\Delta G < 0$ . С другой стороны, экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ) самопроизвольно не протекают, если при  $\Delta S < 0$  окажется, что  $\Delta G > 0$ .

В изолированной системе критерием направленности самопроизвольного процесса и равновесия является:  $\Delta S \geq 0$ .

**Пример 1.** Определить работу изотермического обратимого расширения 5 молей водяного пара от  $0,5 \cdot 10^5$  до  $0,2 \cdot 10^5$  Па при 330 К.

**Вариант решения.** Работа ( $A$ ) обратимого изотермического расширения газа вычисляется по формуле

$$A = nRT \cdot \ln(P_1 / P_2),$$

где  $n$  – число молей газа;  $P_1$  – начальное давление пара, Па;  $P_2$  – конечное давление пара, Па;  $R$  – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К.

$$A = 5 \cdot 8,314 \cdot 330 \cdot \ln(0,5 \cdot 10^5 / 0,2 \cdot 10^5) = 12,57 \text{ кДж}.$$

**Пример 2.** Рассчитайте  $\Delta H^0$  и  $\Delta U^0$  системы:

$2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ , если теплота (энтальпия) образования  $\Delta H_{298[\text{H}_2\text{O}(\text{г})]}^0 = -241,84$  кДж/моль;  $\Delta H_{298[\text{HCl}(\text{г})]}^0 = -92,3$  кДж/моль.

**Вариант решения.** Изменение внутренней энергии  $\Delta U^0$  находим по формуле

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT ;$$
$$\Delta n_{\text{молей}} = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} = 5 - 4 = 1 .$$

Тепловой эффект реакции находим по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{298, \text{х.р}}^0 = 4\Delta H_{298[\text{HCl}(\text{г})]}^0 - 2\Delta H_{298[\text{H}_2\text{O}(\text{г})]}^0 = 4(-92,3) - 2(-241,84) = 114,48 \text{ кДж} .$$

Находим изменение внутренней энергии:

$$\Delta U^0 = 114,48 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 112 \text{ кДж} .$$

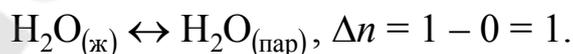
**Пример 3.** Определить работу изобарного обратимого расширения 3 молей идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

**Вариант решения.** Работа ( $A$ ) обратимого расширения  $n$  молей газа при постоянном давлении рассчитывается по формуле

$$A = n \cdot R(T_2 - T_1) = 3 \cdot 8,314(400 - 298) = 2,544 \text{ кДж} .$$

**Пример 4.** Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов, объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь, удельная теплота парообразования воды составляет 2451 Дж/г.

**Вариант решения.** В случае испарения воды при фазовом переходе:



Изменение внутренней энергии при испарении находим по формуле

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT ,$$

где  $\Delta H^0$  – молярная теплота парообразования;

$$\Delta H^0 = 2451 \cdot 18 = 44118 \text{ Дж} ;$$

$$\Delta U^0 = (44118 - 1 \cdot 8,314 \cdot 293) \cdot 250 / 18 = 578 \text{ кДж} .$$

**Пример 5.** Определить тепловой эффект разбавления 30,8%-ного водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

**Вариант решения.** В справочнике находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике [10] концентрации выражены в молях H<sub>2</sub>O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

30,8/40 моль NaOH растворено 69,2/18 моль H<sub>2</sub>O;

1 моль NaOH растворено  $X_1$  моль H<sub>2</sub>O;

$$X_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18,0 \cdot 30,08} = 5 \text{ моль H}_2\text{O на 1 моль NaOH.}$$

Аналогично

0,442/40 моль NaOH растворено 99,558/18 моль H<sub>2</sub>O;

1 моль NaOH растворено  $X_2$  моль H<sub>2</sub>O;

$$X_2 = \frac{99,558 \cdot 40}{18 \cdot 0,442} = 500 \text{ моль H}_2\text{O на 1 моль NaOH.}$$

Интегральные теплоты растворения NaOH для начальной и конечной концентрации растворов находим в том же справочнике [10] (табл. 1.1):

Таблица 1.1

Число молей H <sub>2</sub> O на 1 моль NaOH	5	500
$\Delta H_m^0$ , кДж	-37,76	-42,36

$$\Delta H_{\text{разб}}^0 = -42,36 - (-37,76) = -4,6 \text{ кДж/моль.}$$

Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

**Пример 6.** Определить изменение энтропии при фазовых превращениях, если удельная теплота плавления свинца 23,4 кДж/кг, а температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 250 г твердого вещества.

**Вариант решения.** Изменение энтропии при фазовом превращении находим по формуле

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перех}}}{T_{\text{фаз.перех}}};$$

$$T = 327,4 + 273 = 600,4 \text{ К};$$

$$\Delta H_{\text{фаз.перех}} = 23400 \cdot 0,25 = 5850 \text{ Дж};$$

$$\Delta S = \frac{5850}{600,4} = 9,74 \text{ Дж/К.}$$

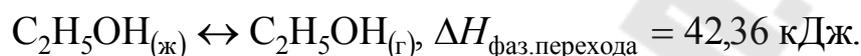
**Пример 7.** Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект реакции  $\Delta H$ , если известно, что молярная теплота парообразования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$  равна +42,36 кДж, известны теплоты образования:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$ ,  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .

**Вариант решения.** Для определения  $\Delta H^0$  реакции необходимо знать теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ , которую находим из данных:

фазовый переход



Согласно следствию из закона Гесса находим энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ . Учитывая, что теплота образования

$$\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}] = -235,31 \text{ кДж/моль,}$$

находим теплоту образования

$$\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}] = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж/моль.}$$

Вычисляем  $\Delta H_{\text{х.р}}^0$  реакции, применяя следствие из закона Гесса. Из табл. П.1.1 находим:

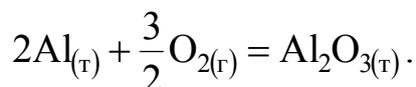
$$\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,84 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

**Пример 8.** При образовании 10,2 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из простых веществ выделяется 166,98 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида алюминия. Напишите термохимическое уравнение реакции образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Вариант решения.** Составим уравнение реакции таким образом, чтобы в результате был получен 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



Находим количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. 102 г, из пропорции:

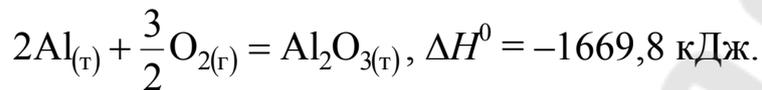
10,2 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 166,98 кДж;

102 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $x$ ;

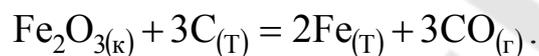
$x = 1669,8$  кДж.

Следовательно,  $\Delta H_{\text{обрAl}_2\text{O}_3}^0 = -1669,8$  кДж/моль (знак « $\leftarrow$ », т. к. тепло выделяется).

Термохимическое уравнение реакции:



**Пример 9.** Вычислить  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом при  $T_1 = 500\text{К}$  и  $T_2 = 1000\text{К}$ .

Стандартные теплоты образования и энтропии веществ:

$$\Delta H_{(\text{Fe})}^0 = 0, \Delta H_{(\text{C})}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 = -822,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{(\text{CO})}^0 = -110,52 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{(\text{Fe})}^0 = 27,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{C})}^0 = 5,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 = 89,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{CO})}^0 = 197,91 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

**Вариант решения.** Изменение энтальпии и энтропии химической реакции находим согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = 3(-110,52) - (-822,1) = -331,56 + 822,1 = 490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{х.р}}^0 = 3 \cdot 197,91 + 2 \cdot 27,2 - 3 \cdot 5,69 - 89,96 =$$

$$= 593,73 + 54,4 - 17,07 - 89,96 = 541,1 \text{ Дж/К}.$$

Возможность реакции восстановления определяем, вычисляя энергию Гиббса по формуле

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

Если  $\Delta G < 0$ , то реакция возможна:

$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \cdot 541,1 \cdot 10^{-3} = 219,99 \text{ кДж};$$

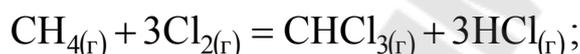
$$\Delta G > 0;$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 541,1 \cdot 10^{-3} = -48,51 \text{ кДж};$$

$$\Delta G < 0.$$

Реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом возможна только при 1000 К, т. к.  $\Delta G_{1000} < 0$ .

**Пример 10.** Рассчитать тепловой эффект реакции получения газообразного трихлорметана при 600 К, если известны  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  и средние теплоемкости  $\left(\bar{C}_p\right)$  всех участников реакции:



$\Delta H^0$ , кДж/моль	-74,9	0	-100,4	-92,3;
$\bar{C}_p$ , Дж/(моль · К)	+17,5	+36,7	+81,4	+26,5.

**Вариант решения.** Тепловой эффект реакции зависит от температуры ( $T$ ) и согласно закону Кирхгофа вычисляется по формуле

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p \cdot dT, \text{ т. е.}$$

$$\Delta H_{600} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{600} \Delta \bar{C}_p \cdot dT.$$

$$\Delta H_{298}^0 = -100,4 - 3 \cdot 92,3 + 74,9 = -302,4 \text{ кДж};$$

$$\bar{C}_p = 81,4 + 3 \cdot 26,5 - 17,5 - 3 \cdot 36,7 = 33,3 \text{ Дж/К};$$

$\Delta H_{600} = -302,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -292,34 \text{ кДж}$  (реакция экзотермическая).

**Пример 11.** Для реакции  $\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$  вычислите теплоту обратимого процесса, сведя данные справочника и результаты вычислений в таблицу, покажите, что  $\Delta G^0$  и  $\Delta H^0$  не зависят от пути процесса, а работа  $A$  и количество выделяющейся теплоты  $Q$  зависят. Максимальная полезная работа  $A'_{\text{max}} = 109804,9 \text{ Дж/моль}$ .

**Вариант решения.** Находим  $\Delta S_{\text{обр.проц}}^0$  по следствию из закона Гесса (табл. П.1.2):

$$\Delta S_{\text{обр.проц}}^0 = 96,07 - 42,69 - 111,5 = -58,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Известно, что при постоянных значениях давления и температуры

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G.$$

Подставим  $A'_{\text{max}}$  в уравнение:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Учитывая, что

$$\Delta S_{\text{обр.проц}}^0 = \frac{Q_{p.\text{обр.проц}}}{T},$$

получим

$$\Delta H^0 = Q_{\text{обр.проц}} - A'_{\text{max}}.$$

Вычислим

$$Q_{p.\text{обр.проц}} = \Delta S_{\text{обр.проц}}^0 \cdot T = -58,12 \cdot 298 = -17320 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H^0 = -17320 - 109804,9 = -127124,9 \text{ Дж/моль}.$$

Работа необратимого процесса равна 0 (табл. 1.2).

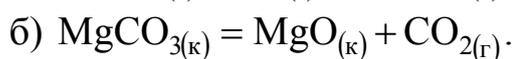
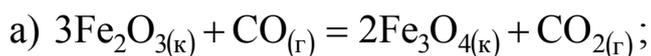
Таблица 1.2

Процесс	$\Delta H_p^0$ , Дж/моль	$A'$ , Дж/моль	$Q_p$ , Дж/моль
Необратимый	127124,9	0	127124,9
Обратимый	127124,9	109804,9	17320,0

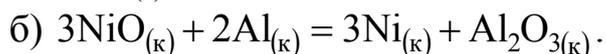
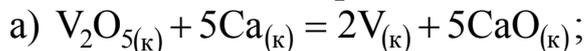
Из приведенных данных видно, что работа  $A'_{\text{max}}$  и теплота  $Q_p$ , выделяющаяся в ходе реакции, зависят от условий проведения реакции, а изменение энтальпии не зависит.

### Задачи

1. При выплавке чугуна в домне происходят разнообразные химические процессы: разложение карбонатов, восстановление оксидов железа углеродом, оксидом углерода (II). Вычислить тепловые эффекты химических реакций по стандартным теплотам образования веществ:



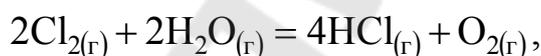
2. Металлотермия, т. е. процесс восстановления соединений металлов более активными металлами, – распространенный метод получения чистых металлов. Вычислить тепловые эффекты реакции получения металла по стандартным теплотам образования:



3. Определить изменение энтропии при фазовых превращениях, если удельная теплота плавления свинца 23,4 кДж/кг, а температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 750 г твердого вещества

4. Определить изменение внутренней энергии при испарении 750 г  $\text{H}_2\text{O}$  при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов (объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь), идеальная теплота парообразования воды равна 2451 Дж/г.

5. Рассчитайте  $\Delta U_{298}^0$  системы:



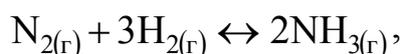
если теплота образования

$$\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}] = -241,84 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{обр}}^0[\text{HCl}_{(\text{г})}] = -92,3 \text{ кДж/моль}.$$

6. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите  $\Delta S_{298}^0$  для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

7. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:  $2\text{CH}_{4(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$ ;  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ . Почему в этих реакциях  $\Delta S_{298}^0 > 0$ ;  $< 0$ ?

8. Рассчитайте  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta U_{298}^0$  системы:



если теплота образования  $\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{NH}_{3(\text{г})}] = 46,19 \text{ кДж/моль}$ .

9. Определите работу изобарного обратимого расширения 9 моль идеального газа при его нагревании от 298 до 450 К.

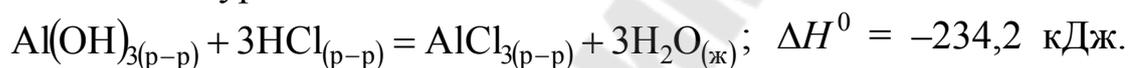
10. Газообразный этиловый спирт  $C_2H_5OH$  можно получить при взаимодействии этилена  $C_2H_{4(g)}$  и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

11. Напишите термохимическое уравнение реакции между  $CO_{(г)}$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_{4(г)}$  и  $H_2O_{(г)}$ . Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

12. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота (II). Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л  $NO$  в пересчете на нормальные условия?

13. При сжигании 3 г магния выделилось 75,2 кДж тепла. Вычислить стандартную энтальпию образования оксида магния  $MgO$ . Напишите химическое уравнение.

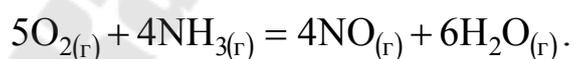
14. Реакция взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой идет по уравнению



Сколько тепла выделится, если для реакции взято 7,8 г  $Al(OH)_3$ .

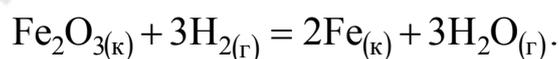
15. Вычислить тепловой эффект реакции горения бензола  $C_6H_6$  по уравнению:  $C_6H_{6(г)} + 7,5O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 3H_2O_{(г)}$ , используя значение стандартных энтальпий образования веществ, написать термохимическое уравнение.

16. На основании стандартных теплот образования, абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению



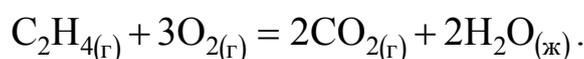
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

17. Вычислите  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при температуре 2000 К?

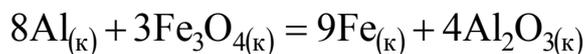
18. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

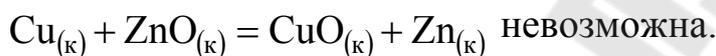
19. Пользуясь справочными таблицами рассчитать значение  $\Delta G_{298}^0$  реакции:  $\text{NiO}_{(к)} + \text{Pb}_{(к)} = \text{Ni}_{(к)} + \text{PbO}_{(к)}$  и установить, может ли она протекать самопроизвольно при стандартных условиях (25 °C)?

20. Рассчитать значение  $\Delta G_{298}^0$  реакции

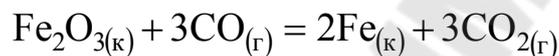


и установить, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при 25 °C?

21. Пользуясь справочными данными, показать, что реакция



22. Рассчитать  $\Delta G_{298}^0$  реакции



и установить, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

23. Какие из оксидов могут быть восстановлены водородом до свободного металла при 298 К:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ? Ответ подтвердите расчетом.

24. Установить возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции при 298 К:  $\text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)}$ . Ответ подтвердите расчетом.

## РАЗДЕЛ II

### Химическая кинетика и химическое равновесие

*Скорость* гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции вещества в единицу времени. Скорость выражают – моль/(л · с), моль/(л · мин). Основными факторами, определяющими скорость химических реакций, являются: природа реагирующих веществ, концентрация, температура, давление, присутствие катализатора и т. д.

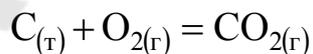
Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – законом действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867 г.).

Скорость гомогенной химической реакции ( $V$ ) при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, в гомогенной реакции  $mA_{(г)} + nB_{(г)} = \rho C_{(г)}$  уравнение для определения скорости реакций примет вид

$$V = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (2.1)$$

где  $K$  – константа скорости реакции, численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ 1 моль/л. Для гетерогенной химической реакции концентрации веществ в твердой фазе включаются в константу скорости, например, для реакции



скорость химической реакции примет вид

$$V = K \cdot CO_2 \cdot D \cdot S,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии (учитывает скорость подвода кислорода в зону реакции);  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется приближенным правилом Вант-Гоффа: при постоянной концентрации скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза при повышении температуры на каждые 10°. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (2.2)$$

где  $V_{t_2}$  и  $V_{t_1}$  – скорости реакции соответственно при конечной  $t_2$  и начальной  $t_1$  температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ$ .

В химической практике удобнее пользоваться продолжительностью (временем) реакции ( $\tau$ ):

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (2.3)$$

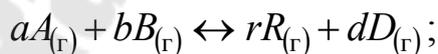
где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  – время реакции соответственно при температурах  $t_2$  и  $t_1$ .

В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса в системе не происходит, т. е.  $\Delta G = 0$ . Константу химического равновесия легко найти из соотношения

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \cdot K_p. \quad (2.4)$$

Для простейших систем константу равновесия можно определить из равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент равновесия. Она выражает закон действующих масс для равновесных систем, зависит от природы реагирующих веществ ( $\Delta H^0$  и  $S^0$ ) и температуры, но не зависит от концентрации.

Например, в обратимой химической реакции:



скорости прямой ( $V_1$ ) и обратной ( $V_2$ ) реакции равны

$$V_1 = K_1 P_A^a \cdot P_B^b;$$

$$V_2 = K_2 P_R^r \cdot P_D^d,$$

где  $P$  – парциальное давление компонента.

При химическом равновесии в газовой смеси  $V_1 = V_2$  или

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{P_R^r \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p. \quad (2.5)$$

Постоянная  $K_p$  называется *константой* химического равновесия.

Константа равновесия может быть выражена через концентрации компонентов в растворе, например, через молярные доли ( $N$ ):

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b},$$

или через равновесные молярные концентрации веществ [ $C_M$ ]:

$$K_c = \frac{[R]^r \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (2.6)$$

При решении задач следует учитывать:

$$K_p = K_c [RT]^{\Delta n}, \quad (2.7)$$

где  $\Delta n = r + d - a - b$ .

Указанные способы выражения констант равновесия применимы для систем, находящихся при постоянных давлении и температуре либо при постоянных объеме и температуре.

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях (концентрация, температура, давление). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации, температуры или давления определяется правилом Ле Шателье–Брауна (1884): если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, подействовать извне (т. е. изменить температуру, концентрацию или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

При повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается образованием меньшего числа молекул газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, т. е. без изменения числа молекул газообразных веществ, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла ( $\Delta H > 0$ ), эндотермической, а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ).

**Пример 1.** Определить энергию активации реакции  $A \rightarrow 2A$ , если известно, что константа скорости реакции, измеренная при

20 °С, равна  $3 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>, а константа скорости реакции при температуре 50 °С –  $4 \cdot 10^{-1}$  мин<sup>-1</sup>.

**Вариант решения.** Для решения задачи необходимо воспользоваться уравнением Аррениуса:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}.$$

Если преобразовать предыдущее уравнение, то легко определить энергию активации:

$$E_{\text{акт}} = R \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{K_1}{K_2}.$$

Подставим в уравнение данные задачи:

$$E_{\text{акт}} = 8,314 \cdot \frac{323 \cdot 293}{323 - 293} \ln \frac{4 \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 10^{-2}} = 8,314 \cdot 3154,6 \cdot \ln 13,3 = 67,9 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 2.** Установлено, что реакция



первого порядка и при 450 °С ее константа скорости равна  $3,1 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Вычислить время, за которое прореагирует половина исходного количества дихлорэтана.

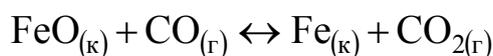
**Вариант решения.** Определяем период полураспада дихлорэтана по уравнению

$$K_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}},$$

где  $\tau_{1/2}$  – время, за которое прореагирует половина исходного количества вещества;  $K_1$  – константа скорости реакции первого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,69}{K_1} = \frac{0,69}{3,10 \cdot 10^{-3}} = 223 \text{ с} = 3,72 \text{ мин}.$$

**Пример 3.** Константа равновесия  $K_p$  в системе



при некоторой температуре равна 0,2. Общее равновесное давление в системе равно 1 атм. Вычислить парциальные давления оксидов углерода.

**Вариант решения.** Парциальное давление газа в смеси – это давление, которое производил бы данный газ, если бы он один занимал весь объем, занимаемый смесью газов, при данной температуре. Уравнение связывающее парциальные давления оксидов углерода с константой равновесия процесса:

$$K_p' \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0,2,$$

где  $P_{\text{CO}}$  и  $P_{\text{CO}_2}$  – парциальные давления оксидов углерода.

Согласно закону Дальтона парциальные давления оксида углерода (II) и оксида углерода (IV) взаимосвязаны:

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = P_{\text{общ}},$$

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1 \text{ атм.}$$

Для решения задачи составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0,2,$$

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1.$$

Решая систему, определяем  $P_{\text{CO}}$  и  $P_{\text{CO}_2}$ :

$$P_{\text{CO}} = 1 - P_{\text{CO}_2};$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{1 - P_{\text{CO}_2}} = 0,2.$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,167 \text{ атм}; P_{\text{CO}} = 0,833 \text{ атм.}$$

**Пример 4.** В сосуде объемом 10 л находится 20 г водорода и 508 г паров йода. Какова будет концентрация этих веществ через 6 с, если средняя скорость реакции равна 0,02 моль/(л · с).

**Вариант решения.** Молярные массы водорода и йода равны соответственно 2 г и 254 г. Находим исходные концентрации реагирующих веществ. Исходные концентрации составляют:

а) водорода = 20/2 молей в 10 л или 1 моль/л;

б) йода = 508/254 молей в 10 л или 0,2 моль/л.

За 6 с концентрация водорода и йода уменьшились:

$$\Delta C = V_{\text{ср}} \cdot \Delta \tau = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \text{с} \cdot 6 \text{ с} = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Конечные концентрации реагирующих веществ стали равными:

а) водорода:  $1 - 0,12 = 0,88$  моль/л;

б) йода:  $0,2 - 0,12 = 0,08$  моль/л.

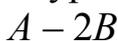
**Пример 5.** Во сколько раз изменится скорость химической реакции  $A_{(г)} + 2B_{(г)} = C_{(г)}$  в тот момент, когда концентрация вещества  $A$  уменьшится на 0,1 моль/л по сравнению со скоростью в первоначальный момент?

Исходные концентрации веществ:  $C_A = 1$  моль/л,  $C_B = 2$  моль/л.

**Вариант решения.** Согласно закону действующих масс начальная скорость прямой реакции

$$V_0^{\text{нач}} = K \cdot C_A \cdot C_B^2 = K \cdot 1 \cdot 2^2 = 4K \text{ моль/л} \cdot \text{с.}$$

Изменение концентраций веществ  $A$  и  $B$  происходит в соответствии с уравнением реакции:



0,1 моль/л –  $x$

$x = 0,2$  моль/л.

Конечные концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно равны:

$$C_A^{\text{кон}} = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ моль/л;}$$

$$C_B^{\text{кон}} = 2 - 0,2 = 1,8 \text{ моль/л.}$$

Скорость химической реакции в тот момент, когда концентрации веществ  $A$  и  $B$  уменьшатся:

$$V_{\text{кон}} = K \cdot 0,9 \cdot 1,8^2 = 2,916K \text{ моль/л} \cdot \text{с.}$$

Отношение  $\frac{V_{\text{нач}}}{V_{\text{кон}}} = \frac{4K}{2,916K} = 1,37$  раз. Скорость химической реак-

ции уменьшится в 1,37 раза.

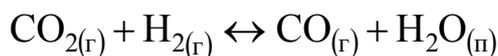
**Пример 6.** Вычислить, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

**Вариант решения.** В соответствии с правилом Вант–Гоффа отношение скоростей при начальной и конечной температурах следующее:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{120}}{V_{80}} = \gamma^{\frac{120 - 80}{10}},$$

где  $V_{120}/V_{80} = 3^4 = 81$  или  $V_{120} = 81V_{80}$ , т. е. скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

**Пример 7.** Химическое равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях в моль/л:

$$[\text{CO}_2] = 7, \quad [\text{H}_2] = 5, \quad [\text{CO}] = 10, \quad [\text{H}_2\text{O}] = 14.$$

Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации воды до 11 моль/л. Вычислите новые равновесные концентрации всех веществ после сдвига равновесия.

**Вариант решения.** Вычисляем константу равновесия до смещения равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{10 \cdot 14}{7 \cdot 5} = 4.$$

Из условия задачи видно, что при уменьшении концентрации воды равновесие сместится в сторону прямой реакции согласно правилу Ле Шателье–Брауна. Смещение равновесия вызовет уменьшение концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  и увеличение концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В соответствии с уравнением химической реакции все вещества реагируют в одинаковом соотношении. Обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через  $x$  моль/л.

После смещения равновесия новые равновесные концентрации:

$$[\text{CO}_2]' = (7 - x) \text{ моль/л}, \quad [\text{H}_2]' = (5 - x) \text{ моль/л},$$

$$[\text{CO}]' = (10 + x) \text{ моль/л}, \quad [\text{H}_2\text{O}]' = (11 + x) \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия после смещения равновесия примет вид

$$K_c = 4 = \frac{[10 + x] \cdot [11 + x]}{[7 - x] \cdot [5 - x]},$$

$$x^2 - 23x + 10 = 0;$$

$$x_1 = 0,44 \text{ моль/л}$$

( $x_2 = 22,5$  моль/л отбрасываем, т. к. исходные концентрации меньше).

Новые равновесные концентрации в моль/л:

$$[\text{CO}_2]' = 7 - 0,44 = 6,56; [\text{H}_2]' = 5 - 0,44 = 4,56;$$

$$[\text{CO}]' = 10 + 0,44 = 10,44; [\text{H}_2\text{O}]' = 11 + 0,44 = 11,44.$$

**Пример 8.** Константа равновесия системы.

$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$  при некоторой температуре равна 40. Определить, какой % водорода и  $\text{I}_2$  перейдут в HI, если исходные концентрации этих веществ составляют по 0,01 моль/л.

**Вариант решения.** Константа химического равновесия данной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Обозначим изменение концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  через  $x$  моль/л, а HI –  $2x$  моль/л в соответствии с уравнением реакции. Равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  составят по  $(0,01 - x)$  моль/л, а HI –  $2x$  моль/л. Подставим эти обозначения в выражение константы равновесия:

$$K_c = 40 = \frac{[2x]^2}{[0,01 - x]^2},$$

$$9x^2 - 0,2x + 0,001 = 0;$$

$$x_1 = 0,0146 \text{ моль/л,}$$

$$x_2 = 0,0076 \text{ моль/л.}$$

Отбрасываем большее значение  $x_1$ , т. к. оно выше значения начальной концентрации. Для определения % перехода  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в HI составляем пропорцию:

$$0,01 \text{ моль/л} - 100 \%;$$

$$0,0076 \text{ моль/л} - x \%;$$

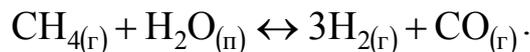
$$x = 76 \%, \text{ т. е. столько же \% } \text{H}_2 \text{ и } \text{I}_2 \text{ перейдут в HI.}$$

Удобно при решении задачи пользоваться материальным балансом реакции (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Вещество	$C_{\text{нач}}$	$C_{\text{равновесная}}$	$\Delta C$
$\text{H}_2$	0,01	$0,01 - x$	$-x$
$\text{I}_2$	0,01	$0,01 - x$	$-x$
HI	0	$2x$	$+2x$

**Пример 9.** При изготовлении отливок методом литья по выжигаемым моделям возможна реакция:



Определить состав газовой смеси после заливки металла в форму, если исходная смесь состояла из 1 моля  $\text{CH}_4$  и 0,1 моля паров  $\text{H}_2\text{O}$ , а  $K_p = 1$ . Считать, что других газов в системе нет.

**Вариант решения.** Составим материальный баланс реакции (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Компонент	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
Начальная концентрация, моль/л	0,1	1	–	–
Израсходовано в реакции, моль/л	$x$	$x$	–	–
Равновесная концентрация, моль/л	$0,1 - x$	$1 - x$	$x$	$3x$

Выражаем константу равновесия через молярные доли, в момент химического равновесия реакции число молей газовой смеси будет равно

$$0,1 - x + 1 - x + x + 3x = 1,1 + 2x,$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{3x}{1,1 + 2x}\right)^3 \cdot \left(\frac{x}{1,1 + 2x}\right)}{\left(\frac{0,1 - x}{1,1 + 2x}\right) \cdot \left(\frac{1 - x}{1,1 + 2x}\right)} = 1 \quad x = 0,0298.$$

Равновесные концентрации, т. е. состав газовой смеси после заливки металла в форму:

$$[\text{CH}_4] = 1 - 0,0298 = 0,9702 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,1 - 0,0298 = 0,0702 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}] = 0,0298 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = 3 \cdot 0,0298 = 0,0894 \text{ моль/л}.$$

**Пример 10.** В гомогенной газовой системе  $A + B \leftrightarrow C + D$  равновесие установилось при концентрации:  $[B] = 0,05$  моль/л;  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия  $K_p = 0,04$ . Вычислить исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

**Вариант решения.** Составим материальный баланс реакции (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Компонент	$C_{\text{нач}}$	$C_{\text{кон}}$	$\Delta C$
<i>A</i>	<i>X</i>	$X - 0,02$	-0,02
<i>B</i>	0,07	0,05	-0,02
<i>C</i>	0	0,02	+0,02
<i>D</i>	0	0,02	+0,02

Выразим константу равновесия через молярные концентрации:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad 0,04 = \frac{0,02 \cdot 0,02}{0,05(x - 0,02)},$$

$$0,002x = 0,00044;$$

$$x = 0,22 \text{ моль/л.}$$

Начальные концентрации:

$$C_A^{\text{нач}} = 0,22 \text{ моль/л;}$$

$$C_B^{\text{нач}} = 0,05 + 0,02 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

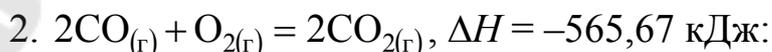
**Пример 11.** Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции?

**Вариант решения.** Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление смещения равновесия определяется по принципу Ле Шателье–Брауна: а) так как реакция разложения  $\text{PCl}_5$  эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) в данной системе разложение  $\text{PCl}_5$  ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации  $\text{PCl}_5$ , так и уменьшением концентрации  $\text{PCl}_3$  или  $\text{Cl}_2$ .

**Пример 12.** Куда сместится равновесие в реакциях:



- а) при повышении температуры;
- б) при понижении давления;
- в) при повышении концентрации исходных веществ?

**Вариант решения.** Согласно принципу Ле Шателье–Брауна равновесие смещается для:

*первой реакции:*

а)  $\rightarrow$  равновесие смещается вправо, в сторону эндотермической реакции;

б)  $\leftrightarrow$  равновесие не смещается, число газообразных молекул не изменяется;

в)  $\rightarrow$  равновесие смещается в сторону, прямой реакции, уменьшающей концентрации исходных веществ;

*второй реакции:*

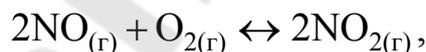
а)  $\leftarrow$  равновесие смещается влево в сторону эндотермической реакции;

б)  $\leftarrow$  равновесие смещается в сторону обратной реакции, увеличивающей число газообразных молекул;

в)  $\rightarrow$  равновесие смещается в сторону прямой реакции, уменьшающей концентрации исходных веществ.

### Задачи

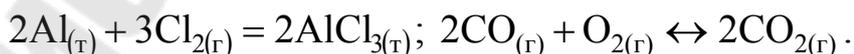
1. Во сколько раз станет больше скорость прямой реакции, по сравнению со скоростью обратной реакции в системе:



если увеличить давление в 2 раза? Ответ подтвердите расчетом.

2. Исходные концентрации равны:  $C_A = 1$  моль/л,  $C_B = 2$  моль/л. Вычислить, во сколько раз изменится скорость химической реакции:  $A_{(г)} + 3B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$  в тот момент, когда концентрация вещества  $A$  уменьшится на 0,2 моль/л по сравнению со скоростью в первоначальный момент.

3. Напишите выражения для скоростей следующих реакций:



4. Реакция протекает по уравнению  $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{2(г)}$ . Начальная концентрация водорода – 0,8 моль/л; хлора – 0,6 моль/л; константа скорости – 0,4 моль/л. Определить скорость реакции в начальный момент и по истечении некоторого времени, когда концентрация водорода уменьшится на 0,4 моль/л.

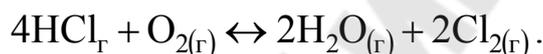
5. В реакции  $A + 3B = C$  начальная концентрация вещества  $A$  была 0,5 моль/л. Через некоторое время концентрация вещества  $C$  стала – 0,2 моль/л, а вещества  $B$  – 0,1 моль/л. Определите начальную концентрацию вещества  $B$ , конечную концентрацию вещества  $A$  и начальную скорость.

6. При повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость химической реакции увеличивается в 3 раза. Как изменится скорость этой реакции, если понизить температуру от  $100^\circ$  до  $70^\circ \text{C}$ ?

7. При  $150^\circ \text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 16 минут. Через сколько минут закончилась бы эта реакция при  $200^\circ \text{C}$ , если температурный коэффициент равен 3?

8. Две реакции при  $30^\circ \text{C}$  протекают с одинаковой скоростью ( $V_1 = V_2$ ). Температурный коэффициент первой реакции равен 2, а второй 4. Как будут относиться скорости обеих реакций ( $V_1 : V_2$ ), если реакцию проводить при  $60^\circ \text{C}$ ?

9. Реакция идет по уравнению



Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали:  $[\text{HCl}] = 0,25$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,2$  моль/л;  $[\text{Cl}_2] = 0,1$  моль/л. Какими были концентрации исходных веществ?

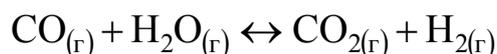
10. Исходные концентрации  $(\text{NO})_{\text{исх}}$  и  $(\text{Cl}_2)_{\text{исх}}$  в гомогенной системе  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 %  $\text{NO}$ .

11. В гомогенной системе  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$  равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[\text{CO}] = 0,2$  моль/л;  $[\text{Cl}_2] = 0,3$  моль/л;  $[\text{COCl}_2] = 1,2$  моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и  $\text{CO}$ .

12. В гомогенной газовой системе  $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)} + D_{(г)}$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B] = 0,05$  моль/л и  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

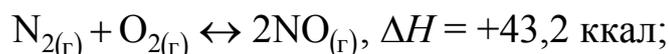
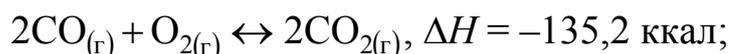
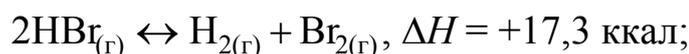
13. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ , если равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[\text{CO}]_p = 0,04$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,064$  моль/л;  $[\text{H}_2]_p = 0,016$  моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и  $\text{CO}$ ?

#### 14. Константа равновесия гомогенной системы



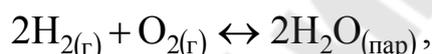
при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации:  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$  моль/л.

15. Куда сместится равновесие в реакциях:



а) при повышении температуры; б) при повышении давления;  
в) при понижении концентрации исходных веществ?

16. Как отразится повышение давления на следующих равновесиях:



17. Равновесие реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = [\text{COCl}_2] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Определить константу равновесия и исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора.

18. Вычислить равновесную концентрацию  $\text{SO}_3$  (моль/л) в реакции  $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$ , если известно, что в момент равновесия  $[\text{SO}_2] = 3$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 2$  моль/л, а константа равновесия равна 8.

19. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[\text{NO}]_p = 0,2$  моль/л;  $[\text{O}_2]_p = 0,1$  моль/л;  $[\text{NO}_2]_p = 0,1$  моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .

20. Гидролиз бутилацетата в щелочной среде – реакция второго порядка. За сколько времени прореагирует 70 % эфира, если исходные концентрации эфира и  $\text{NaOH}$  одинаковы и равны 0,05 М, а константа скорости этой реакции равна 3,93 моль/(л · мин)?

## РАЗДЕЛ III

### Физико-химический анализ и диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Правила фаз, рычага и концентраций

Основателем физико-химического анализа был академик Н. С. Курнаков (1861–1941). При изучении сплавов этот метод широко используется, как для сплавов, состоящих только из металлов, так и для сплавов, образованных металлом и неметаллом (например, чугун и сталь – сплавы железа с углеродом). Сущность этих методов заключается в исследовании изменения какого-либо физического свойства системы (температуры плавления, электропроводности и т. д.) в зависимости от изменения ее состава.

Широко применяется так называемый термический анализ. В этом случае диаграмма выражает зависимость температуры плавления сплава от процентного содержания компонентов и называется *диаграммой состояния*. Диаграммы состояния показывают термодинамически устойчивые состояния системы, отвечающие минимуму энергии Гиббса. Их называют также *фазовыми диаграммами*, так как они показывают, какие фазы могут сосуществовать при данных условиях.

Диаграммы состояния получают экспериментально термическим анализом. Обычно для этого строят кривые охлаждения в прямоугольной системе координат температура-время, подвергая тот или иной расплав из двух компонентов равномерному охлаждению.

Имея ряд кривых охлаждения для сплавов различного процентного состава, можно построить диаграмму состояния данной системы. На рис. 3.1–3.8 показаны диаграммы состояния:

а) диаграммы состояния для сплавов, образующих механические смеси индивидуальных компонентов, так называемые эвтектические сплавы (на рис. 3.1, 3.2, 3.4, 3.8);

б) диаграммы состояния для сплавов, образующих твердый раствор (на рис. 3.3);

в) диаграммы состояния для сплавов, состоящих из двух металлов, образующих друг с другом химическое (интерметаллическое) соединение (на рис. 3.5–3.7).

Диаграммы состояния позволяют решать вопросы, касающиеся состава и строения сплава.

**Пример 1.** Найдите число степеней свободы в гетерогенной равновесной системе свинец–висмут, если из расплава Pb–Bi будут

выпадать кристаллы висмута  $Bi$ .

**Вариант решения.** Под числом степеней свободы в равновесной гетерогенной системе понимают условия (температуру, давление, концентрацию веществ), которые можно произвольно изменять, не нарушая равновесия системы и не изменяя числа фаз в системе.

Число степеней свободы  $S$  в равновесной гетерогенной системе подсчитывается с помощью правила фаз Гиббса:

$$S = K - \Phi + 2,$$

где  $K$  – число независимых компонентов системы;  $\Phi$  – число фаз в системе.

Для систем, состоящих только из твердых и жидких фаз, давление не учитывается, и правило фаз имеет вид:

$$S = K - \Phi + 1.$$

В данной системе число независимых компонентов – 2 (свинец и висмут), две фазы – расплав и кристаллы висмута. Число степеней свободы в этой гетерогенной системе:

$$S = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Эта система имеет одну степень свободы, поэтому до известного предела можно изменять температуру или концентрацию компонентов системы, не нарушая равновесия системы.

**Пример 2.** По диаграмме состояния системы  $Cd-Bi$  (рис. 3.1) определите, какой из металлов и при какой температуре начинает выделяться первым при охлаждении жидких сплавов, содержащих 20 %  $Bi$ ?

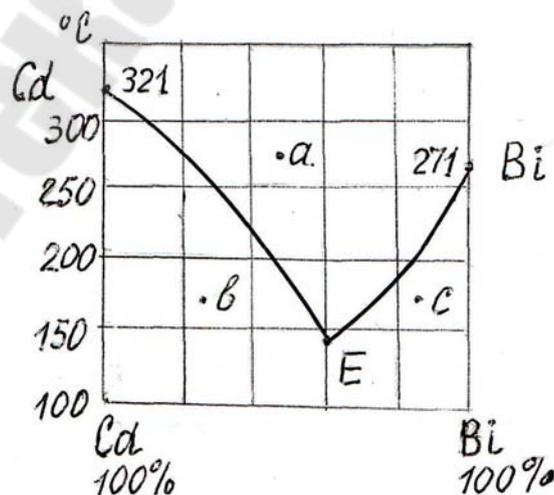


Рис. 3.1

**Вариант решения.** По диаграмме состояния системы Cd–Bi (рис. 3.1) определяем, что эвтектическая точка *E* имеет состав 40 % Cd, 60 % Bi.

При охлаждении жидкого сплава начинают выделяться кристаллы того металла, содержание которого больше, чем его содержание в эвтектическом сплаве. Следовательно, первым будут выделяться кристаллы кадмия при температуре 300 °С.

**Пример 3.** Сплав содержит 30 % Pb и 70 % Sb. В 800 г сплава содержится 524 г свинца в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику (рис. 3.2). Рассчитайте состав эвтектики.

**Вариант решения.** Эвтектика – механическая неоднородная смесь, состоящая из мелких кристаллов двух компонентов сплава, образовавшаяся в результате одновременной кристаллизации обоих компонентов. Эвтектическому сплаву Pb–Sb отвечает следующая диаграмма состояния (рис. 3.2).

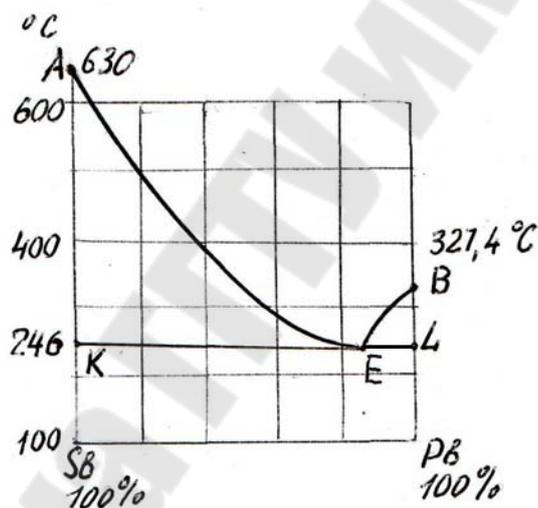


Рис. 3.2

Над линией *AEB* – область жидкого расплава; точка *A* – температура плавления чистой сурьмы; точка *B* – температура плавления чистого свинца; область *KAЕ* – жидкий сплав с кристаллами сурьмы; область *BEL* – жидкий сплав с кристаллами свинца; *E* ( $t = 246$  °С) точка кристаллизации эвтектики.

Этот сплав имеет самую низкую температуру кристаллизации. Ниже линии *KEL* сплав находится в твердом состоянии.

Находим массу каждого металла, содержащуюся в 800 г сплава:

$$m_{\text{Pb}} = 800 \cdot 0,3 = 240 \text{ г};$$

$$m_{\text{Sb}} = 800 \cdot 0,7 = 560 \text{ г}.$$

Масса эвтектического сплава равна:

$$800 - 524 = 276 \text{ г.}$$

Таким образом, эвтектика содержит 240 г Pb и 36 г Sb. По массе сурьмы и свинца, содержащимся в эвтектическом сплаве, определяем состав эвтектики:

$$\%Pb = \frac{240}{276} \cdot 100 \% = 87 \%;$$

$$\%Sb = \frac{36}{276} \cdot 100 \% = 13 \%.$$

**Пример 4.** Определите температуру затвердевания и плавления сплава, содержащего 25 % Ag и 75 % Au (рис. 3).

**Вариант решения.** Твердые растворы образуют компоненты сплавов, неограниченно растворяющиеся друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях и не образующие между собой при этом химических соединений.

Серебро и золото образуют при сплавлении твердый раствор. Сплаву Ag–Au отвечает диаграмма состояния (рис. 3.3).

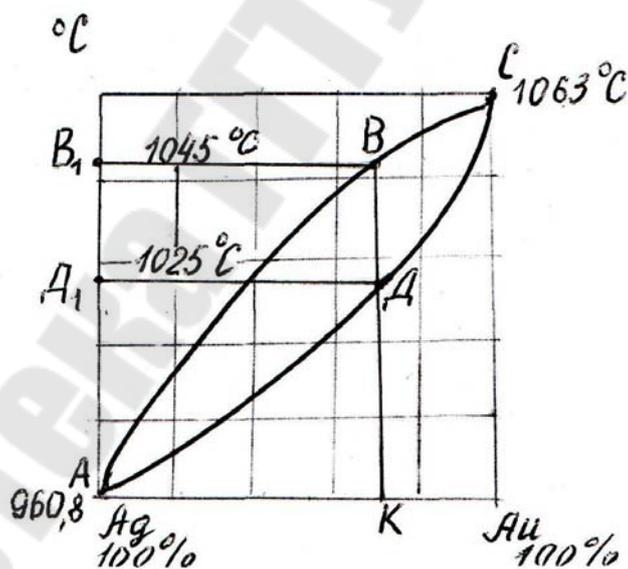


Рис. 3.3

Кривая  $ABC$  отвечает температуре плавления сплавов; кривая  $ADC$  – температуре затвердевания сплавов. Точка  $K$  на оси абсцисс соответствует сплаву, содержащему 25 % Ag и 75 % Au. Из точки  $K$  проводим прямую, параллельную оси ординат до пересечения с кривыми плавления и затвердевания в точках  $B$  и  $D$ .

Из точек  $B$  и  $D$  проводим прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с осью ординат в точках  $B_1$  и  $D_1$ . Точка  $D_1$  соответствует температуре затвердевания сплава, которая равна  $1025^\circ\text{C}$ . Температура полного плавления сплава равна  $1045^\circ\text{C}$  (точка  $B_1$ ).

**Пример 5.** Найдите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей  $60\%$  Pb и  $40\%$  Sn при  $200^\circ\text{C}$ . Какова масса твердой фазы, выделившейся при этой температуре из  $5$  кг сплава?

**Вариант решения.** На диаграмме состояния для сплава Pb и Sn данному составу и данной температуре соответствует точка  $K$  (рис. 3.4). Через точку  $K$  проведите прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с кривой  $AE$  и ординатой, соответствующей чистому Pb.

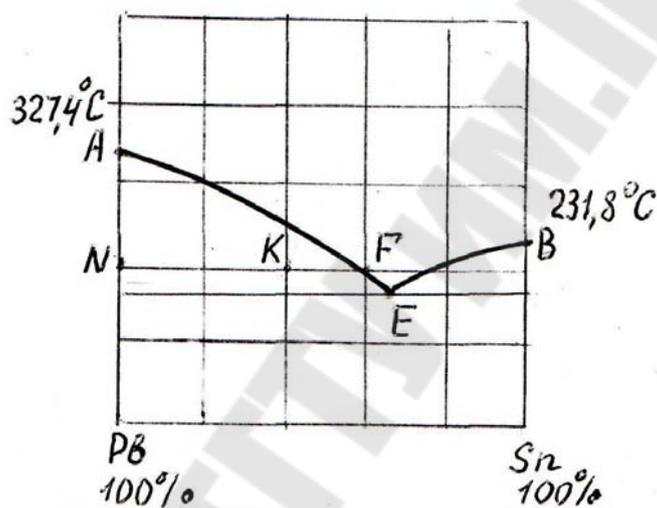


Рис. 3.4

Точка  $F$  отвечает составу жидкой фазы, а точка  $N$  – твердой фазе. Жидкая фаза имеет состав:  $55\%$  Sn,  $45\%$  Pb. Твердая фаза представляет собой чистый свинец.

Массы твердой  $m_T$  и жидкой  $m_{ж}$  фаз в сплаве данного состава при данной температуре определяют по правилу «рычага»: массы твердой и жидкой фаз обратно пропорциональны длинам отрезков между точкой, выражающей состояние данной системы, и точками, определяющими состав твердой и жидкой фаз:

$$\frac{m_T}{m_{ж}} = \frac{KF}{NK}.$$

Общая масса сплава  $5$  кг, масса жидкой фазы

$$m_{ж} = 5 - m_T.$$

Выразим длины отрезков:  $NK = 40$ ,  $KF = 15$ . Тогда

$$\frac{m_T}{5 - m_T} = \frac{15}{40};$$

$$40m_T = 75 - 15m_T;$$

$$55m_T = 75;$$

$$m_T = \frac{75}{55} = 1,36 \text{ кг.}$$

Таким образом, при  $200^\circ\text{C}$  из 5 кг сплава выделяется 1,36 кг свинца (твердой фазы), масса жидкой фазы – 3,64 кг.

**Пример 6.** По диаграмме состояния системы Pb–Mg (рис. 3.5) определите формулу интерметаллического соединения, образуемого этими металлами (рис. 3.5). Какова масса химического соединения, содержащегося в 500 г сплава состава 40 % Pb и 60 % Mg?

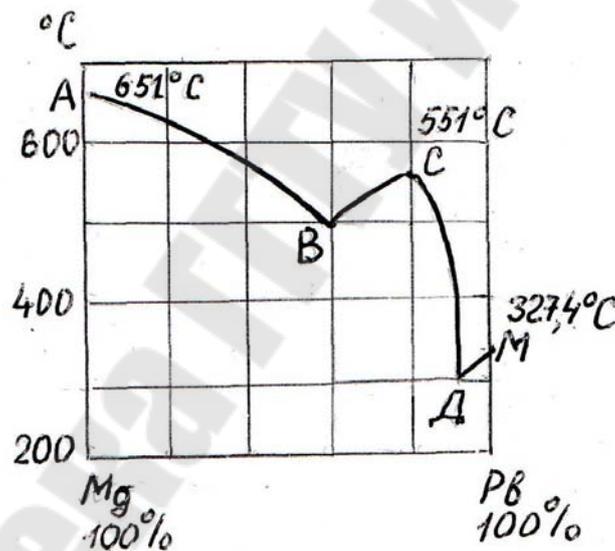


Рис. 3.5

**Вариант решения.** Интерметаллическое соединение образуется в тех случаях, если компоненты данной системы химически взаимодействуют между собой и в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии совершенно нерастворимы. Максимум на кривой  $ABCDM$  (точка  $C$ ) отвечает температуре плавления интерметаллического соединения, образованного магнием и свинцом (рис. 3.5).

Температура плавления интерметаллического соединения равна  $551^\circ\text{C}$ . Из диаграммы состояния видно, что интерметаллическое со-

единение содержит 80 % Pb и 20 % Mg. Обозначим формулу интерметаллического соединения через  $Mg_xPb_y$ , тогда

$$\frac{x}{y} = \frac{20}{24,305} : \frac{80}{207,29} = 0,82 : 0,39 = 2 : 1,$$

где 24,305 и 207,29 – соответственно молярные массы Mg и Pb, г/моль.

Формула интерметаллического соединения:  $Mg_2Pb$ . В сплаве Mg больше, чем в составе химического соединения. Свинец полностью входит в состав химического соединения. В 500 г сплава содержится  $500 \cdot 0,4 = 200$  г свинца. По массе свинца определяем массу химического соединения:

$$\begin{array}{l} 200 \text{ г} - 80 \% \\ x \quad - 100 \% \end{array} \quad x = 250 \text{ г}$$

**Пример 7.** При сплавлении олова с магнием образуется интерметаллическое соединение  $Mg_2Sn$ . В какой пропорции нужно сплавить указанные металлы, чтобы полученный сплав содержал 20 % свободного магния?

**Вариант решения.** Определяем процентное содержание магния и олова в  $Mg_2Sn$ :

$$\begin{aligned} \text{Mg, \%} &= \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{Sn}}} \cdot 100 \% = \frac{48,6}{167,29} \cdot 100 \% = 29,1 \% ; \\ \text{Sn, \%} &= \frac{M_{\text{Sn}}}{M_{\text{Mg}_2\text{Sn}}} \cdot 100 \% = \frac{118,69}{167,29} \cdot 100 \% = 70,9 \% , \end{aligned}$$

где  $M_{\text{Mg}}$ ,  $M_{\text{Sn}}$ ,  $M_{\text{Mg}_2\text{Sn}}$  – молярные массы магния, олова, станнита магния, г/моль.

Согласно условию задачи в 100 г сплава должно содержаться 20 г магния и 80 г  $Mg_2Sn$ . Вычисляем, сколько граммов каждого из металлов входит в состав 80 г  $Mg_2Sn$ :

$$\begin{aligned} m_{\text{Mg}} &= 80 \cdot 0,291 = 23,28 \text{ г}; \\ m_{\text{Sn}} &= 80 \cdot 0,709 = 56,72 \text{ г}. \end{aligned}$$

Следовательно, для приготовления 100 г сплава указанного в задаче состава на 56,72 г олова надо взять  $23,28 + 20 = 43,28$  г магния, т. е. олово и магний должны быть взяты в отношении  $\sim 57 : 43$ .

**Пример 8.** Имеется 400 г сплава олова со свинцом, содержащего 30 % олова и 70 % свинца. Какой из этих металлов и в каком количестве находится в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если последняя содержит 64 % Sn и 36 % свинца?

**Вариант решения.** Вычисляем, сколько граммов каждого из металлов содержится в 400 г сплава:

$$m_{\text{Sn}} = 400 \cdot 0,3 = 120 \text{ г};$$

$$m_{\text{Pb}} = 400 \cdot 0,7 = 280 \text{ г}.$$

Так как процентное содержание олова в сплаве меньше, чем его содержание в эвтектике, то, очевидно, все олово входит в состав эвтектики:

$$120 \text{ г Sn} - 64 \%$$

$$m_{\text{эвт}} - 100 \% \quad m_{\text{эвт}} = 187,5 \text{ г}.$$

Остальная часть сплава представляет собой кристаллы свинца, вкрапленные в эвтектику. Масса их равна:  $400 - 187,5 = 212,5 \text{ г}$ .

**Пример 9.** Имеется 500 г типографского сплава, содержащего 72 % висмута и 28 % кадмия (рис. 3.1). Сколько граммов висмута содержится в сплаве, в виде вкрапленных в эвтектику кристаллов (состав эвтектики, масс. % : Bi-60, Cd-40)?

**Вариант решения.** Количество кадмия, содержащегося в 500 г сплава, составляет:

$$m_{\text{Cd}} = 500 \cdot 0,28 = 140 \text{ г}.$$

Это количество кадмия входит в состав эвтектики. По содержанию кадмия в эвтектике вычисляем массу эвтектики:

$$m_{\text{эвт}} = \frac{140}{0,40} = 350 \text{ г}.$$

Остальная часть сплава, т. е.  $500 - 350 = 150 \text{ г}$  представляет собой кристаллы висмута, вкрапленные в эвтектическую массу.

**Пример 10.** Магний образует с германием (рис. 3.6) химическое соединение – германид магния  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ . Сколько граммов этого соединения содержится в 1 кг сплава, состав которого 55 % Mg и 45 % Ge?

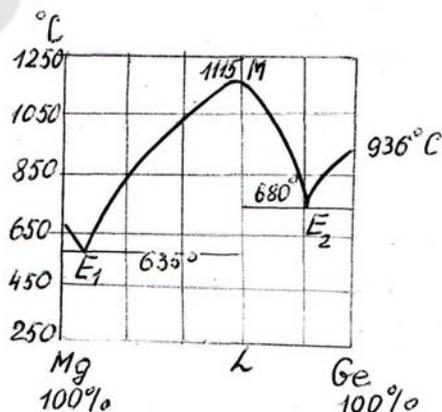


Рис. 3.6

**Вариант решения.** В германиде магния содержится:

$$\text{Mg, \%} = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{Ge}}} \cdot 100 \% = \frac{2 \cdot 24,3}{121,2} \cdot 100 = 40;$$

$$\text{Ge, \%} = \frac{M_{\text{Ge}}}{M_{\text{Mg}_2\text{Ge}}} \cdot 100 \% = \frac{72,6}{121,2} \cdot 100 = 60,$$

где  $M_{\text{Mg}}$ ,  $M_{\text{Ge}}$ ,  $M_{\text{Mg}_2\text{Ge}}$  – молярные массы магния, германия, германида магния соответственно, г/моль.

Так как содержание магния в сплаве больше его содержания в чистом германиде магния, то магний частично находится в сплаве в свободном состоянии. Германий же целиком входит в состав германида. По составу германида вычисляем массу его, содержащую 450 г германия (45 % Ge от 1 кг сплава):

$$m_{\text{Mg}_2\text{Ge}} = \frac{450}{0,6} = 750 \text{ г.}$$

### Задачи

1. По диаграмме состояния системы (рис. 3.1) определите, какой из металлов и при какой температуре начинает выделяться первым при охлаждении жидких сплавов, содержащих:

- 20 % Bi и 80 % Cd;
- 30 % Cd и 70 % Bi;
- 60 % Bi и 40 % Cd.

2. По диаграмме состояния системы Cd и Bi (рис. 3.1) определите число степеней свободы в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

3. При какой температуре начинается и заканчивается кристаллизация сплава Cd и Bi (рис. 3.1), содержащего 40 % Bi?

4. По диаграмме состояния системы Mg–Sb (рис. 3.7) установите формулу интерметаллического соединения, образуемого этими металлами.

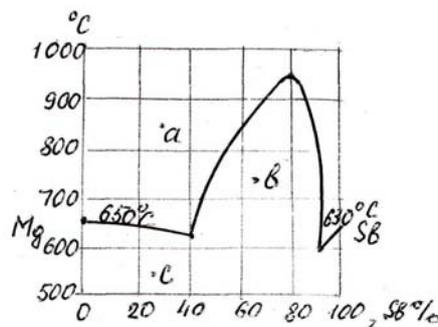


Рис. 3.7

5. Определите число степеней свободы в системе Mg–Sb (рис. 3.7) в точках *a*, *b*, *c*.

6. По диаграмме состояния сплава Mg–Sb (рис. 3.7) определите состав жидкой и твердой фаз для системы, содержащей 60 % Sb при 800 °C.

7. Определите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 30 % Bi и 70 % Cd при температуре 200 °C (рис. 3.1).

8. Эвтектика металлов Cu и Ag (рис. 3.8) для изготовления монет и ювелирных изделий имеет состав: Cu 28 %, Ag 72 %. В 1000 кг сплава этих металлов содержится 400 кг эвтектики. Вычислить состав сплава, если медь содержится в нем в избытке.

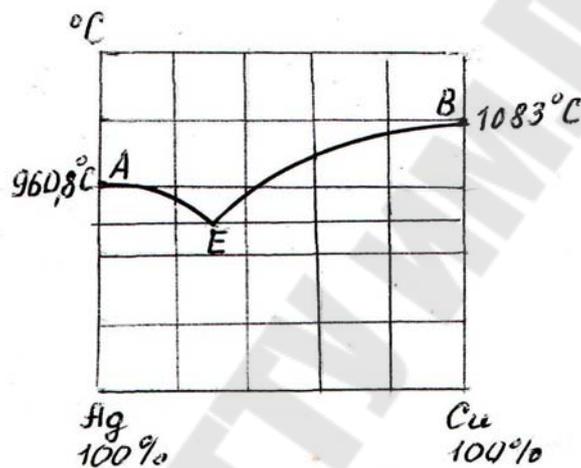


Рис. 3.8

9. Состав олова и свинца (припой) (рис. 3.4) имеет состав: Sn 30 %, Pb 70 %. В 8 кг сплава содержится 4,25 кг свинца в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Вычислить состав эвтектики.

10. При охлаждении 500 г жидкого сплава меди с серебром (рис. 3.8), содержащего 77,6 % серебра, из сплава выделилось до момента образования эвтектики 100 г чистого серебра. Определите процентный состав эвтектики.

11. Сплав олова со свинцом содержит 73 % олова и 27 % свинца (рис. 3.4). Сколько граммов эвтектики содержится в 1 кг твердого сплава, если эвтектика имеет состав: 64 % Sn и 36 % свинца.

12. Серебряные монеты обычно чеканят из сплава, содержащего равные количества меди и серебра (рис. 3.8). Сколько граммов меди содержится в 200 г такого сплава в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если последняя имеет состав: 28 % меди и 72 % серебра?

13. Определите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 60 % Ag и 40 % Au (рис. 3.3) при температуре 1000 °C.

14. Найдите число степеней свободы в системе свинец–серебро, если из расплава Pb–Ag одновременно выделяются кристаллы свинца и серебра.

15. Из скольких фаз состоит сплав (рис. 3.1), содержащий 20 % Bi и 80 % Cd при 250 °С? Сколькими степенями свободы обладает эта система (рис. 3.1).

16. Сплав содержит 24 % Cd и 76 % Bi (рис. 3.1). В 1000 г сплава содержится 400 г Cd в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Определите процентный состав эвтектики.

## РАЗДЕЛ IV

### Поверхностные явления и адсорбция

Многие химические процессы являются гетерогенными. На поверхности раздела двух фаз можно наблюдать явления, зависящие от природы вещества и величины поверхности. Величина поверхности данного количества вещества зависит от степени его раздробленности (дисперсности). Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью. Степень раздробленности вещества характеризуется величиной удельной поверхности  $S_o$ , которая равна отношению общей поверхности частиц  $S$  к объему вещества  $V$ , подвергнутого дроблению:

$$S_o = \frac{S}{V}. \quad (4.1)$$

Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц вещества, общий объем которых составляет  $1 \text{ см}^3$ .

Если принять форму частицы в виде куба с ребром  $l$  см, то удельная поверхность

$$S_o = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}. \quad (4.2)$$

Для частиц шарообразной формы радиуса  $r$

$$S_o = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}. \quad (4.3)$$

По мере раздробления вещества быстро возрастает число частиц, одновременно растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе. Поверхностная энергия  $U$  пропорциональна площади поверхности раздела фаз  $dS$ :

$$U = \sigma \cdot dS, \quad (4.4)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, зависящее от природы соприкасающихся сред и от их состояния.

Поверхностное натяжение можно представить и как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу образования единицы поверхности. Единицы измерения поверхностного натяжения –  $\text{Дж/м}^2$ ,  $\text{Н/м}$ .

Полная энергия поверхностного слоя дисперсной фазы  $U_s$  связана с поверхностным натяжением  $\sigma$  уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$U_s = \left[ \sigma - T \left( \frac{d\sigma}{dT} \right) \right] S, \quad (4.5)$$

где  $T$  – температура, К;  $d\sigma/dT$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения, Дж/(м<sup>2</sup> · К).

К поверхностным явлениям относится адсорбция на границе раздела фаз.

Явление поглощения одними веществами других веществ называется *сорбцией*. Явление поглощения носит различный характер: поглощаемое вещество может диффундировать вглубь поглотителя, распространяясь по всему объему – это *абсорбция*; если поглощаемое вещество химически взаимодействует с поглотителем – это *хемосорбция*. Сорбционный процесс, происходящий только на поверхности раздела фаз и сопровождающийся концентрированием вещества на этой поверхности, называется *адсорбцией*. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбатом*.

Адсорбция может протекать на поверхности раздела следующих фаз: газ – раствор, жидкость – раствор, газ – твердое вещество, раствор – твердое вещество.

Количественной характеристикой адсорбции служит величина адсорбции  $\Gamma$ . Ее обычно выражают количеством  $x$  адсорбированного вещества, приходящегося на единицу площади  $S$  поверхности адсорбента или на единицу массы адсорбента  $m$  (если поверхность адсорбента измерить невозможно, как, например, у твердого пористого тела):

$$\Gamma = \frac{x}{S} [\text{моль/м}^2] \text{ или } \Gamma = \frac{x}{m} [\text{моль/кг}]. \quad (4.6)$$

Адсорбция сопровождается тепловым эффектом. *Теплотой адсорбции* называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль вещества поверхностью адсорбента.

В растворах адсорбция сопровождается изменением поверхностного натяжения. Адсорбция  $\Gamma$  на границе раствор – газ количественно характеризуется избытком вещества (кмоль/м<sup>2</sup>) в поверхностном слое. Поверхностный избыток  $\Gamma$  определяют по изменению поверхностного натяжения, используя уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\left(\frac{C}{RT}\right) \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc}\right), \quad (4.7)$$

где  $C$  – концентрация, кмоль/м<sup>3</sup>;  $R$  – молярная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К);  $T$  – абсолютная температура;  $d\sigma/dc$  – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной поверхности, м<sup>2</sup> · Н/кмоль.

Для приближенных расчетов  $d\sigma/dc$  можно заменить

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)},$$

тогда 
$$\Gamma = \left(-\frac{C_2}{RT}\right) \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}. \quad (4.8)$$

Зависимость адсорбции от давления газа или содержания адсорбируемого вещества в растворе (его концентрации) при данной температуре выражается уравнением адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}, \quad (4.9)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  – количества адсорбированного вещества (моль) на 1 м<sup>2</sup> поверхности адсорбента ( $\Gamma$  – в момент адсорбционного равновесия;  $\Gamma_{\infty}$  – максимально возможная адсорбция);  $C$  – молярная концентрация в момент адсорбционного равновесия, моль/л;  $K$  – отношение скоростей десорбции и адсорбции.

Если концентрация адсорбата мала, то уравнение Лэнгмюра имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{1}{K} C. \quad (4.10)$$

Для описания зависимости величины сорбции от концентрации адсорбата используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = a \cdot C^n, \quad (4.11)$$

где  $x$  – количество поглощенного вещества;  $m$  – масса поглотителя (адсорбента);  $C$  – равновесная концентрация раствора;  $a$  и  $n$  – константы, характерные для данного процесса адсорбции.

В логарифмических координатах уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + n \cdot \lg C. \quad (4.12)$$

Полученное уравнение – это уравнение прямой. На рис. 4.1 дано графическое изображение логарифмического уравнения Фрейндлиха, которое позволяет определить константы  $a$  и  $n$  в уравнении.

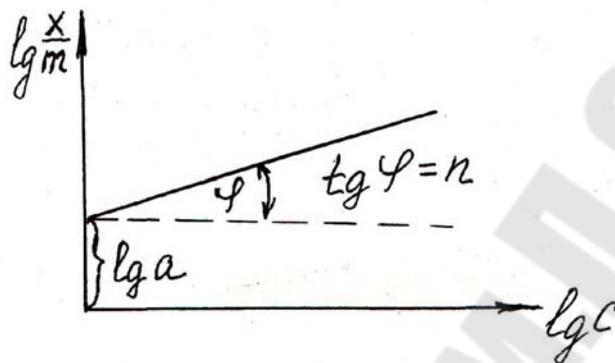


Рис. 4.1

Зная величину адсорбции  $\Gamma$  при образовании на поверхности мономолекулярного слоя, можно вычислить площадь  $S_0$ , занимаемую одной молекулой:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A}, \quad (4.13)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро =  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Площадь поверхности  $S$  1 г адсорбента рассчитывают по формуле

$$S = \frac{V_m \cdot N_A}{22,4} \cdot S_0, \quad (4.14)$$

где  $V_m$  – объем адсорбированного газа, полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента (при н. у.);  $S_0$  – площадь, которую на поверхности адсорбента занимает одна молекула адсорбата.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химических реакций. Каталитические процессы имеют адсорбционный характер.

Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора  $A_k$ . Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности  $S_k$ , массы  $m_k$  или объема  $V_k$  катализатора.

$$A_k = \frac{m}{\tau \cdot V_k}, \text{ или}$$

$$A_k = \frac{m}{\tau \cdot m_k}, \text{ или}$$

$$A_k = \frac{m}{\tau \cdot S_k}. \quad (4.15)$$

где  $A_k$  – производительность катализатора, кг/(м<sup>3</sup> · ч) или кг/(кг · ч) или кг/м<sup>2</sup> · ч;  $m$  – масса получаемого вещества, кг;  $\tau$  – время протекания процесса, ч;  $V_k$  – объем катализатора, м<sup>3</sup>;  $m_k$  – масса катализатора, кг;  $S_k$  – площадь катализатора, м<sup>2</sup>.

**Пример 1.** Определите поверхностную энергию капель водяного тумана массой  $m = 4$  г при 293 К, если поверхностное натяжение воды  $\sigma = 72,7$  мДж/м<sup>2</sup>, плотность воды  $\rho = 0,998$  г/см<sup>3</sup>, дисперсность частиц  $D = 50$  мкм<sup>-1</sup>.

**Вариант решения.** Поверхностная энергия  $U$  определяется по уравнению

$$U = \sigma \cdot S,$$

где  $U$  – поверхностная энергия, Дж;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup> или Н/м;  $S$  – площадь поверхности дисперсной фазы, м<sup>2</sup>.

Площадь поверхности дисперсной фазы  $S$  зависит от ее кривизны и дисперсности частиц. Дисперсность  $D$  линейно связана с удельной поверхностью  $S_{уд}$  уравнением

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{k}{d} = kD,$$

где  $V$  – объем дисперсной фазы, м<sup>3</sup>;  $k$  – коэффициент формы частиц;  $d$  – диаметр частиц, м.

Для сферических частиц:

$$S_{уд} = \frac{\pi d^2}{(1/6)\pi d^3} = \frac{6}{d} = 6D,$$

где  $D$  – дисперсность частиц, м<sup>-1</sup>.

Тогда в нашем примере  $S$  будет:

$$S = 6DV, \quad \text{а} \quad U = 6DV \cdot \sigma.$$

Преобразовав мкм<sup>-1</sup> в м<sup>-1</sup>, мДж/м<sup>2</sup> в Дж/м<sup>2</sup>, г в кг, см<sup>3</sup> в м<sup>3</sup>, получим следующее:

$$U = 6 \cdot 1 \cdot 10^7 (\text{м}^{-1}) \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} (\text{м}^3) \cdot 0,475 (\text{Дж/м}^2) = \\ = 60 (\text{м}^{-1}) \cdot 3,5 (\text{м}^3) \cdot 0,475 (\text{Дж/м}^2) = 99,75 \text{ Дж}.$$

**Пример 2.** Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 % (мас.) и дисперсностью  $D = 2 \text{ мкм}^{-1}$  при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре  $\rho = 0,858 \text{ г/см}^3$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 32,0 \text{ мДж/м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -0,13 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}.$$

**Вариант решения.** Полная поверхностная энергия слоя дисперсной фазы  $U_s$  рассчитывается по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$U_s = \left[ \sigma - T \left( \frac{d\sigma}{dT} \right) \right] S,$$

где  $U_s$  – полная энергия дисперсной фазы, Дж;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;  $T$  – температура, К;  $S$  – площадь поверхности дисперсной фазы, м<sup>2</sup>;  $d\sigma/dT$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения, Дж/(м<sup>2</sup> · К).

Площадь поверхности  $S$  капель бензола 75%-ной эмульсии массой  $m = 5 \text{ г}$  составляет

$$S = 6DV;$$

т. к.  $V = \frac{m}{\rho},$

$$\text{то } S = 6D \cdot \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6 (\text{м}^{-1}) \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} (\text{кг})}{858 (\text{кг/м}^3)} = 52,4 \text{ м}^2.$$

Отсюда

$$U_s = \left[ 32,0 \cdot 10^{-3} (\text{Дж/м}^2) + 0,13 \cdot 10^{-3} (\text{Дж/м}^2 \cdot \text{К}) \cdot 313 \text{ К} \right] \cdot 52,4 \text{ м}^2 = 3,81 \text{ Дж}.$$

**Пример 3.** Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 318 капель воды равна 5 г, а диаметр шейки капли составляет 0,7 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

**Вариант решения.** Это сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения. В основе метода лежит положение, что в момент отрыва капли сила тяжести капли  $q$  уравнивается силами поверхностного натяжения  $F$ . Силы поверхностного натяжения действуют вдоль окружности шейки капли и препятствуют ее отрыву. В момент отрыва

$$q = F = 2\pi r \cdot \sigma,$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;  $r$  – внутренний радиус капилляра, равный  $\frac{1}{2}$  диаметра шейки капли, м.

Сила тяжести капли рассчитывается по уравнению

$$q = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n},$$

где  $V$  – объем всех капель жидкости, м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  – число капель;  $g$  – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с<sup>2</sup>.

Тогда:

$$\sigma = \frac{q}{2\pi r} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n \cdot 2\pi r} = \frac{m \cdot g}{n \cdot 2\pi r},$$

где  $m$  – масса жидкости, вытекшей из капилляра, кг.

Тогда

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{5 \cdot 10^{-3}(\text{кг}) \cdot 9,8 \text{ м/с}^2}{318 \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot 0,35 \cdot 10^{-3}(\text{м})} = 0,0070 \frac{\text{кг} \cdot \text{м/сек}^2}{\text{м}} = 0,0070 \text{ Н/м} = \\ &= 0,0070 \text{ Дж/м}^2 = 70 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

**Пример 4.** Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м<sup>2</sup> на 10<sup>-3</sup> кг угля. Сколько молекул фосгена поглотится 0,25 м<sup>2</sup> площади поверхности угля, если 10<sup>-3</sup> кг угля может адсорбировать 0,440 л фосгена?

**Вариант решения.** Определяем число молекул, содержащихся в 0,440 л фосгена. Так как моль любого газа (н. у.) занимает объем, равный 22,4 л, и содержит 6,02 · 10<sup>23</sup> молекул, то:

22,4 л газа – 6,02 · 10<sup>23</sup> молекул

0,44 л газа –  $x$  молекул

$$X = \frac{0,44 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 0,118 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}.$$

Следовательно, 10<sup>-3</sup> кг угля, т. е. 1000 м<sup>2</sup> площади его поверхности поглощают 0,118 · 10<sup>23</sup> молекул фосгена.

Определяем число молекул, поглощаемое  $0,25 \text{ м}^2$  площади поверхности угля:

$1000 \text{ м}^2$  угля –  $0,118 \cdot 10^{23}$  молекул;

$0,25 \text{ м}^2$  угля –  $X$  молекул

$$X = \frac{0,25 \cdot 0,118 \cdot 10^{23}}{1000} = 3 \cdot 10^{18} \text{ (молекул)}.$$

**Пример 5.** При поглощении мелкораздробленным железом  $42,5 \cdot 10^{-3}$  кг аммиака выделяется  $177,8$  кДж теплоты. Рассчитать теплоту адсорбции аммиака на мелкораздробленном железе.

**Вариант решения.** Теплота адсорбции – это количество теплоты, выделяемое при адсорбции 1 моля вещества поверхностью адсорбента.

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ г/моль}.$$

Для определения теплоты адсорбции составляем пропорцию:

при поглощении  $42,5 \cdot 10^{-3}$  кг  $\text{NH}_3$  выделяется  $177,8$  кДж;

при поглощении  $17 \cdot 10^{-3}$  кг  $\text{NH}_3$  –  $x$  кДж

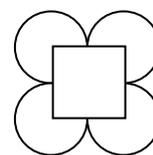
$$X = \frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 177,8}{42,5 \cdot 10^{-3}} = 71,1 \text{ (кДж)}.$$

Теплота адсорбции  $\text{NH}_3$  на мелкораздробленном железе равна  $-71,1$  кДж.

**Пример 6.** Какой объем (л) аммиака при  $298 \text{ К}$  и  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$  может адсорбироваться на поверхности  $45 \text{ г}$  активного угля, если вся поверхность полностью покрыта  $\text{NH}_3$ ? Поверхность  $1 \text{ г}$  активированного древесного угля –  $1000 \text{ м}^2$ . Диаметр молекулы  $\text{NH}_3$  равен  $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

**Вариант решения.** Площадь 1 квадратика:

$$S_{\text{квадратика}} = 3 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^{-8} = 9 \cdot 10^{-16} \text{ (см}^2\text{)}.$$



Площадь поверхности  $1 \text{ г}$  угля:

$$S_{1\text{г угля}} = 1000 \text{ м}^2 = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^2.$$

$$n_{\text{число молекул NH}_3, \text{ уложенных на этой площади}} = 1 \cdot 10^7 : 9 \cdot 10^{-16} =$$

$$= 0,1111 \cdot 10^{23} \text{ (молекул NH}_3\text{)}.$$

$6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{NH}_3$  занимают объем 22,4 л;

$0,1111 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{NH}_3$  занимают объем  $x$  л;

$X = 0,4134$  (л)  $\text{NH}_3$  – объем  $\text{NH}_3$ , который адсорбирует 1 г угля.

Объем  $\text{NH}_3$ , адсорбированный 45 г угля будет:  $y = 0,4134 \cdot 45 = 18,6$  (л).

**Пример 7.** На поверхности воды 0,0001 г стеариновой кислоты  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  образует мономолекулярный слой площадью 470  $\text{см}^2$ . Плотность стеариновой кислоты  $\rho = 0,85$  г/ $\text{см}^3$ . Определите величину адсорбции, площадь, занимаемую одной молекулой кислоты, и длину молекулы. Молярная масса стеариновой кислоты  $M = 284$  г/моль.

**Вариант решения.** Находим величину адсорбции стеариновой кислоты по формуле

$$\Gamma = \frac{X}{S},$$

где  $X$  – количество молей адсорбированного вещества;  $S$  – площадь поверхности адсорбента.

$$\Gamma = \frac{0,0001}{284 \cdot 470} = 7,49 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2 = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Площадь, занимаемую одной молекулой, определяем по формуле

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} \Rightarrow S_0 = \frac{1}{7,49 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,022 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 = 0,22 \text{ (нм)}^2.$$

Масса  $m$  кислоты, образующей мономолекулярный слой площадью  $S$ , при длине молекулы  $l$  составит:

$$m = S \cdot l \cdot \rho,$$

$$\text{отсюда } l = \frac{m}{S \cdot \rho} = \frac{0,0001}{470 \cdot 0,85} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ (см)} = 2,5 \text{ (нм)}.$$

**Пример 8.** Объем газообразного азота  $V_m$  при  $1,01 \cdot 10^5$  Па (760 мм рт. ст.) и 273 К, необходимый для покрытия образца силикагеля мономолекулярным слоем, равен 129 мл/г. Вычислите площадь поверхности 1 г силикагеля, если молекула азота занимает площадь  $16,2 \cdot 10^{-20}$   $\text{м}^2$ .

**Вариант решения.** Площадь поверхности 1 г адсорбента (силикагеля) рассчитаем по формуле

$$S = \frac{V_m \cdot N_A}{22,4} \cdot S_0,$$

где  $V_m$  – объем адсорбированного газа (н. у.), полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента;  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбента;  $N_A$  – число Авогадро.

$$S = \frac{(0,129) \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} (6,02 \cdot 10^{23}) \text{ моль}^{-1} (16,2 \cdot 10^{-20}) \text{ м}^2}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 560 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Площадь поверхности 1 г силикагеля равна 560 м<sup>2</sup>/г.

**Пример 9.** Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе ( $V_2O_5$ ), производит в сутки 30 000 кг моногидрата  $H_2SO_4$ . Объем катализатора в установке 0,7 м<sup>3</sup>. Подсчитайте активность катализатора.

**Вариант решения.** Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора ( $A_k$ ). Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности ( $S_k$ ), или единицы массы катализатора массы ( $m_k$ ) или единицы объема ( $V_k$ ) катализатора.

В нашем примере:

$$A_k = \frac{m}{\tau \cdot V_k},$$

где  $m$  – масса получаемого вещества;  $\tau$  – время протекания процесса.

Для определения производительности катализатора выразим время в часах: 1 сутки – 24 часа. Тогда

$$A_k = \frac{30000}{24 \cdot 0,7} = 1785,7 \text{ (кг/м}^3 \cdot \text{ч)}.$$

**Пример 10.** По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при 25 °С, определить графически константы  $a$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха:

$$C, \text{ ммоль/см}^3 \quad 0,006 \quad 0,025 \quad 0,053 \quad 0,118;$$

$$x/m, \text{ ммоль/г} \quad 0,44 \quad 0,78 \quad 1,04 \quad 1,44.$$

**Вариант решения.** Зависимость количества вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, от равновесной концентрации при постоянной температуре выражается эмпирической формулой Фрейндлиха (4.11):

$$x/m = a \cdot C^n.$$

Постоянные  $a$  и  $n$  можно определить графически (рис. 4.1). Логарифмируя уравнение (4.11), получаем уравнение прямой:

$$\lg(x/m) = \lg a + n \lg C.$$

Находим логарифмы  $C$  и  $x/m$ :

$\lg C$	$\lg(x/m)$
$\lg 0,006 = \bar{3},7782 \Rightarrow -2,2218$	$\lg 0,44 = \bar{1},6434 \Rightarrow -0,3565$
$\lg 0,025 = \bar{2},3979 \Rightarrow -1,6021$	$\lg 0,78 = \bar{1},8921 \Rightarrow -0,1079$
$\lg 0,053 = \bar{2},7243 \Rightarrow -1,2757$	$\lg 1,04 = 0,0170 \Rightarrow +0,0170$
$\lg 0,118 = \bar{1},0719 \Rightarrow -0,9281$	$\lg 1,44 = 0,1584 \Rightarrow +0,1584$

Строим график (рис. 4.2) в координатах  $\lg(x/m) - \lg C$  (округлением значений логарифмов до сотых).

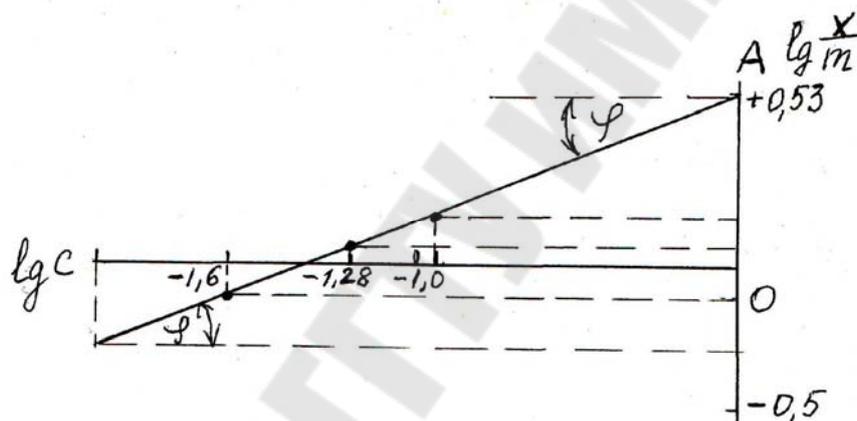


Рис. 4.2

Отрезок  $OA$  представляет собой  $\lg a$  в уравнении (4.11), а  $n$  является  $\operatorname{tg} \varphi$ . Из графика следует, что  $\lg a = 0,53$ , следовательно,  $a = 3,4$ ;  $\varphi = 22^\circ$ ;  $\operatorname{tg} \varphi = 0,4040$ ;  $n \approx 0,4$ . Тогда для данного случая уравнение (4.11) можно записать так:

$$x/m = 3,4 \cdot C^{0,4}.$$

### Задачи

1. Определите поверхностную энергию 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение капель жидкости составляет  $71,96 \text{ мДж/м}^2$ , а дисперсность частиц  $60 \text{ мкм}^{-1}$ . Плотность воды примите равной  $0,998 \text{ г/см}^3$ .

2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 % (мас.) и дисперсностью  $3 \text{ мкм}^{-1}$

при температуре 313 К. Плотность бензола  $0,858 \text{ г/см}^3$ , поверхностное натяжение  $26,13 \text{ мДж/м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}$ .

3. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности, равную  $465 \text{ м}^2$ . Сколько молекул брома поглощается  $1 \text{ м}^2$  площади поверхности адсорбента, если  $10 \text{ г}$  силикагеля могут адсорбировать  $5 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$  брома?

4. Теплота адсорбции аммиака на мелко раздробленной меди равна  $29,3 \text{ кДж/моль}$ . Какой объем аммиака поглотится медью, если при этом выделилось  $158,6 \text{ кДж}$  теплоты?

5. Определить число частиц, образующихся при дроблении  $0,2 \text{ см}^3$  ртути на правильные кубики с длиной ребра  $8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Плотность ртути равна  $13,546 \text{ г/см}^3$ .

6. Вычислить суммарную площадь поверхности  $2 \text{ г}$  платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра  $10^{-6} \text{ см}$ . Плотность платины  $21,4 \text{ г/см}^3$ .

7. Золь ртути состоит из частиц, шарообразной формы диаметром  $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Чему равна суммарная площадь поверхности частиц, образовавшихся из  $0,5 \text{ см}^3$  ртути?

8. Площадь поверхности  $10^{-6} \text{ м}^3$  активированного угля равна  $1600 \text{ м}^2$ . Какой объем аммиака могут адсорбировать  $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  активированного угля, если принять, что вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы  $\text{NH}_3$  представляет собой квадрат с длиной стороны  $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

9. Найдите объем катализатора для синтеза  $\text{NH}_3$ , если производительность установки  $5000 \text{ м}^3$  аммиака в час. Производительность используемого катализатора  $2000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$ .

10. Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает  $1000 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ г}$  угля. Рассчитайте массу фосгена, которая должна поглотиться  $0,10 \text{ м}^2$  площади поверхности угля, если  $1 \text{ г}$  угля адсорбирует  $0,440 \text{ л}$  фосгена.

11. Удельная поверхность активированного угля  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Плотность метанола при  $288 \text{ К}$   $0,7958 \text{ г/см}^3$ . Определите максимальное количество метанола, адсорбированное  $1 \text{ г}$  угля при  $288 \text{ К}$ , если спирт адсорбируется с образованием мономолекулярного слоя. Толщина молекулы  $\text{CH}_3\text{OH} = 0,405 \text{ нм}$ .

12. К  $100 \text{ см}^3$  раствора уксусной кислоты различной концентрации при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  добавили по  $3 \text{ г}$  активированного угля. Количество ки-

слоты до и после адсорбции определяли титрованием  $50 \text{ см}^3$  раствора кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором  $\text{NaOH}$ . Определить соотношение  $x/m$  для каждого из растворов, используя данные титрования:

объем  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование до адсорбции ( $\text{см}^3$ ):  
5,5; 10,6; 23,0;

объем  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование после адсорбции ( $\text{см}^3$ ):

1,2; 3,65; 10,2.

13. Определить суммарную площадь поверхности частиц, если при дроблении  $1 \text{ г}$  серы получают частицы: а) кубической формы с длиной ребра  $10^{-5} \text{ см}$ ; б) частицы шарообразной формы с диаметром  $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Плотность серы  $2,07 \text{ г/см}^3$ .

14. Вычислите площадь поверхности катализатора,  $1 \text{ г}$  которого при образовании монослоя адсорбирует  $103 \text{ см}^3$  азота (н. у.). Адсорбция измеряется при  $78 \text{ К}$ , эффективная площадь, занятая молекулой азота при этом на поверхности катализатора, равна  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

15. При окислении  $\text{NH}_3$  на платиновом катализаторе было получено в течение суток  $1440 \text{ кг}$   $\text{HNO}_3$ . Для окисления было использовано  $0,064 \text{ кг}$  катализатора. Рассчитайте активность катализатора.

## РАЗДЕЛ V

### Растворы, способы выражения концентраций, свойства и законы растворов

*Раствором* называется твердая, жидкая или газообразная однородная система, состоящая из двух и более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

*Концентрацией* называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в известном объеме раствора или растворителя.

*Массовый процент* (процентная концентрация). Массовая процентная концентрация ( $C\%$ ) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 граммах (единицах массы) раствора. Например, выражение «3%-ный раствор КОН» означает, что в каждом 100 г раствора содержится 3 г КОН и 97 г  $H_2O$ .

*Молярная концентрация*. Молярная концентрация ( $C_m$ ) определяется числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Для обозначения молярной концентрации пользуются буквой М. Так, 0,1 М HCl означает раствор соляной кислоты, в каждом литре которого содержится одна десятая часть моля HCl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и т. д. моля растворенного вещества в 1 л раствора, называются двумолярными (2М), трехмолярными (3М), четырехмолярными (4М) и т. д. Растворы, содержащие в 1 л доли молей, например, 0,1; 0,2; 0,01; 0,001, называются соответственно децимолярными (0,1М), двудецимолярными (0,2М), сантимольными (0,01М), миллимольными (0,001М) и т. д.

*Эквивалентная (нормальная) концентрация*. Эквивалентная или нормальная концентрация ( $C_n$ ) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора. Для обозначения нормальной концентрации пользуются буквой н. (с точкой). Так, 1 н. HCl означает раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса HCl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и т. д. эквивалентной массы растворенного вещества, называются дунормальными, трехнормальными, четырехнормальными и т. д., а содержащие доли эквивалентной массы, например, 0,1; 0,02; 0,001, называются соответственно децинормальными (0,1 н.), двусантинормальными (0,02 н.), миллинормальными (0,001 н.).

Эквивалентная масса элемента ( $m_э$ ) – это частное от деления молярной массы элемента на его валентность.

Например,

$$M_{\text{Э}}(\text{Mg}) = 24,3/2 = 12,15 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса оксида элемента – сумма эквивалентных масс элемента и кислорода.

Например,

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу кислоты определяют как частное от деления ее молярной массы на основность кислоты, т. е. на число атомов (ионов) водорода, способных к обмену или замещению на металл.

Например,

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу основания находят делением молярной массы основания на его кислотность, т. е. на число  $\text{OH}^-$  ионов.

Например,

$$m_{\text{Э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 78/3 = 26 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса соли может быть вычислена как частное от деления ее молярной массы на произведение числа атомов металла и его валентности. Например,

$$m_{\text{Э}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 342/2 \cdot 3 = 57 \text{ г/моль.}$$

*Молярная концентрация эквивалентов ( $C_{\text{ЭКВ}}$ )*. Молярная концентрация эквивалента – это отношение массы растворенного вещества, выраженного в молярных массах эквивалента, содержащейся в системе, к объему этой системы.

Молярная масса эквивалента вещества (моль) – это масса одного моля эквивалента этого вещества.

Эквивалент (Э) – количество вещества в молях, равноценное 1 молю атомов (ионов) водорода в реакциях ионного обмена и замещения, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону ( $\bar{e}$ ).

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности ( $1/Z$ ) на молярную массу этого вещества:

$$M\left[\frac{1}{Z}(X)\right] = \frac{1}{Z}M(X), \quad (5.1)$$

где  $X$  – вещество.

Эквивалент и фактор эквивалентности численно совпадают.

Молярную концентрацию эквивалента выражают: моль экв/л, допускается обозначение «н.» (см. задачу 13).

*Моляльная концентрация (моляльность).* Моляльная концентрация ( $C_m$ ) выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг чистого растворителя. Обозначается моляльность буквой  $m$ . Например,  $2m \text{ H}_2\text{SO}_4$  означает раствор, в котором на 1 кг воды приходится 2 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Моляльная концентрация рассчитывается по формуле

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (5.2)$$

где  $m_2$  – масса растворенного вещества, г;  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $m_1$  – масса растворителя, г.

*Молярная доля.* Молярная доля компонента в растворе равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющих в растворе. Обозначается молярная доля буквой  $N_i$ :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}, \quad (5.3)$$

где  $N_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента;  $n_1, n_2, n_i$  – число молей каждого компонента.

*Титр раствора.* Под титром понимают число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Титр обозначают буквой  $T$  с указанием формулы соответствующего вещества. Например, выражение  $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049 \text{ г/мл}$  означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Титр можно рассчитать, если известна нормальность раствора:

$$T = \frac{C_n \cdot m_{\text{Э}}}{1000}, \quad (5.4)$$

где  $C_n$  – нормальная концентрация;  $m_{\text{Э}}$  – эквивалентная масса вещества, г/моль.

*Переход от одного способа выражения концентрации к другому, связанный с использованием плотности раствора.*

Плотность раствора ( $\rho$ ) – это масса 1 см<sup>3</sup> (мл) раствора.

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (5.5)$$

где  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup> (г/мл);  $m$  – масса раствора, г;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup> (мл).

*Закон эквивалентов для растворов.* Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть  $V_1$  л раствора вещества 1 с нормальной концентрацией  $C_{н1}$  реагирует с  $V_2$  л раствора вещества 2 с нормальной концентрацией  $C_{н2}$ . Это означает, что в реакцию вступило  $C_{н1} \cdot V_1$  эквивалентов вещества 1 и  $C_{н2} \cdot V_2$  эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно:

$$V_1 \cdot C_{н1} = V_2 \cdot C_{н2}, \quad (5.6)$$

или  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{н2}}{C_{н1}}$ .

Таким образом, объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их нормальным концентрациям (закон эквивалентов для растворов).

*Коллигативные свойства и законы растворов.* Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ, их называют *коллигативными* (коллективными). К общим свойствам растворов относятся понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотического давления. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле ( $N$ ) растворенного нелетучего вещества (первый закон Рауля):

$$\frac{\Delta p}{p^0} = N, \quad \Delta p = p^0 - p, \quad (5.7)$$

где  $\Delta p$  – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, мм рт. ст.;  $p$  – давление насыщенного пара растворителя

над раствором, мм рт. ст.;  $p^{\circ}$  – давление насыщенного пара чистого растворителя, мм рт. ст.

Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем прямопропорционально моляльной ( $C_m$ ) концентрации растворов (второй закон Рауля):

$$\begin{aligned}\Delta t_{\text{кип}} &= K_3 \cdot C_m, \\ \Delta t_{\text{крист}} &= K_k \cdot C_m,\end{aligned}\quad (5.8)$$

где  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $\Delta t_{\text{крист}}$  – повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации (замерзания), °С, соответственно;

$$\Delta t_{\text{крист}} = t_{\text{крист.растворителя}} - t_{\text{крист.раствора}},$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип.раствора}} - t_{\text{кип.растворителя}}.$$

$K_3$  и  $K_k$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, показывают повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации для одномоляльных растворов, характеризуют только растворитель.

Для воды:  $K_3 = 0,52$  °С,  $K_k = 1,86$  °С. При фазовых переходах, например, плавление  $\leftrightarrow$  кристаллизация, понижение температуры кристаллизации рассчитывается согласно закону Рауля по формуле

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} \cdot N_c, \quad (5.9)$$

где  $T_{\text{кр}}$  – температура фазового перехода (кристаллизации), К;  $N_c$  – молярная доля;  $\Delta H_{\text{кр}}$  – теплота фазового перехода, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Осмотическое давление раствора численно равно давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии, если занимало бы объем раствора (закон Вант-Гоффа). Вант-Гофф предположил, что для расчета осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:  $pV = nRT$ .

Математическое выражение закона Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T, \quad (5.10)$$

где  $\rho_{\text{осм}}$  – осмотическое давление;  $C$  – молярная концентрация раствора,  $C_m$ , моль/л;  $R$  – газовая постоянная раствора:  $R = 0,082$  л · атм/(моль · К);  $R = 8,314$  Дж/(моль · К);  $R = 62400$  мл · мм рт. ст./(моль · К).

Законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. Свойства разбавленных растворов изменяются прямопропорционально числу растворенных частиц. Если растворенное вещество является электролитом и распадается (диссоциирует) в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому в растворах электролитов понижение давления насыщенного пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление больше, чем в растворе неэлектролита той же молярной концентрации.

Для разбавленных растворов электролитов (растворов солей, кислот, оснований) законы Рауля и Вант-Гоффа имеют вид:

$$\begin{aligned}\Delta t'_{\text{кип}} &= i \cdot K_3 \cdot C_m; \\ \Delta t'_{\text{крист}} &= i \cdot K_4 \cdot C_m; \\ \rho'_{\text{осм}} &= i \cdot C \cdot R \cdot T, \\ \Delta \rho' &= i \cdot \rho^0 \cdot N_2,\end{aligned}\tag{5.11}$$

где  $i$  – изотонический коэффициент.

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{крист}}}{\Delta t_{\text{кр}}} = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P'}{\Delta P},\tag{5.12}$$

где  $\Delta t'_{\text{кип}}$ ,  $\Delta t'_{\text{крист}}$ ,  $P'_{\text{осм}}$ ,  $\Delta P'$  – повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации, величина осмотического давления раствора электролита, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором электролита.

Между изотоническим коэффициентом ( $i$ ) и степенью диссоциации электролита ( $\alpha$ ) существует связь:

$$\alpha = i - 1/n - 1,\tag{5.13}$$

где  $n$  – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Для сильных электролитов вычисляемая степень диссоциации является «кажущейся», так как степень диссоциации сильных электролитов в разбавленных растворах равна 1 и казалось бы  $i = n$ , но в действительности  $i < n$ , ибо между ионами в растворе существует электростатическое взаимодействие.

**Пример 1.** Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 10 % раствора хлорида магния  $MgCl_2$  плотностью ( $\rho$ )  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Чему равен титр раствора?

**Вариант решения.** Молярная концентрация ( $C_m$ , молярность) – это число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Эквивалентная концентрация ( $C_n$ , нормальность) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора.

Молярная масса  $M_{MgCl_2} = 95,3 \text{ г/моль}$ .

Эквивалентная масса  $m_{\text{Э}}(MgCl_2) = 95,3/2 = 47,65 \text{ г/моль}$ .

Масса ( $m$ ) 1 л раствора  $MgCl_2 = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}$ .

Составляем пропорцию, чтобы найти массу  $MgCl_2$  в 1 л раствора:

100 г раствора – 10 г  $MgCl_2$ ;

1100 г –  $x$ ;  $x = 110 \text{ г } MgCl_2$ .

Молярность раствора  $C_m = 110/95,3 = 1,15 \text{ М}$ .

Нормальность раствора  $C_n = 110/47,65 = 2,30 \text{ н}$ .

Титром раствора ( $T$ ) называется число граммов растворенного вещества в  $1 \text{ см}^3$  (мл) раствора.

$$T = 110/1000 = 0,11 \text{ г/мл.}$$

**Пример 2.** На нейтрализацию  $50 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты израсходовано  $25 \text{ см}^3$  0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты? Сколько граммов кислоты в 1 л раствора?

**Вариант решения.** Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям согласно закону эквивалентов:

$$V_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{н кислоты}} = V_{\text{щелочи}} \cdot C_{\text{н щелочи}};$$

$$50 \cdot C_{\text{н}} = 25 \cdot 0,5;$$

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

Эквивалентная масса  $HCl$ :

$$m_{\text{Э}HCl} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

Масса соляной кислоты  $HCl$  в 1 л раствора:

$$m = C_{\text{н}(HCl)} \cdot m_{\text{Э}(HCl)} = 0,25 \cdot 36,5 = 9,125 \text{ г.}$$

**Пример 3.** Какой объем 10 % раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  плотностью  $1,105 \text{ г/см}^3$  требуется для приготовления 1 л 3 % раствора с плотностью  $1,03 \text{ г/см}^3$ ?

**Вариант решения.** Массовый процент или процентная концентрация раствора показывает число граммов (единиц массы) растворенного вещества, содержащееся в 100 граммах (единиц массы) раствора.

Рассчитаем, какое количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  требуется для приготовления 1 л 3%-ного раствора:

100 г раствора – 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

1000 · 1,03 –  $x$ ;  $x = 30,9 \text{ г}$ .

Рассчитаем массу 10 % раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в которой содержатся 30,9 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

100 г раствора – 10 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

$m$  – 30,9 г;  $m = 309 \text{ г}$ .

Зная массу раствора, рассчитаем объем требуемого раствора:

$$V = 309 / 1,105 = 279,64 \text{ мл}$$

**Пример 4.** Чему равна нормальность 40 % раствора КОН плотностью  $1,42 \text{ г/см}^3$ ? К 1 л этого раствора прибавили 2 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

**Вариант решения.** Нормальная концентрация (нормальность,  $C_n$ ) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора. Находим массу ( $m$ ) 1 л раствора и число граммов КОН:

$$m = 1000 \cdot 1,42 = 1420 \text{ г};$$

100 г раствора – 40 г КОН;

1420 г –  $x$  КОН;  $x = 568 \text{ г КОН}$ .

Эквивалентная масса КОН:  $m_{\text{э(КОН)}} = 56/1 = 56 \text{ г/моль}$ .

Нормальность раствора:

$$C_n = 568 / 56 = 10,14 \text{ н}$$

После прибавления воды масса раствора:

$$m = 1420 + 2000 = 3420 \text{ г}$$

Рассчитаем процентную концентрацию:

100 г раствора –  $y$  г КОН;

3420 – 568 г;  $y = 16,6 \%$ .

**Пример 5.** Вычислите моляльную концентрацию 16%-ного раствора хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  плотностью  $1,149 \text{ г/см}^3$ . Какова молярная доля  $\text{AlCl}_3$ ?

**Вариант решения.** Молярная масса  $\text{AlCl}_3$ :  $M_{\text{AlCl}_3} = 133,5 \text{ г/моль}$ . Моляльная концентрация ( $C_m$ , моляльность) показывает число молей

растворенного вещества в 1000 г растворителя. Находим массу  $\text{AlCl}_3$  в 1000 г растворителя, принимая во внимание, что в 100 г раствора находится 16 г растворенного вещества и 84 г воды:

16 г  $\text{AlCl}_3$  – 84 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$x$  – 1000 г;  $x = 190,5$  г  $\text{AlCl}_3$ .

Моляльность раствора:

$$C_m = 190,5/133,5 = 1,43 \text{ моль/кг.}$$

Молярная доля ( $N$ ) компонента в растворе равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющих в растворе:

$$N = \frac{16/133,5}{16/133,5 + 84/18} = \frac{0,1198}{0,1198 + 4,66} = \frac{0,1198}{4,7798} = 0,025.$$

**Пример 6.** Необходимо определить температуру кристаллизации сплава железа с 4,43 % углерода (ледебурита), если температура плавления железа 1812 К, а теплота плавления – 15,2 кДж/моль.

**Вариант решения.** Понижение температуры кристаллизации сплава железа с 4,43 % углерода (ледебурита) рассчитываем согласно закону Рауля, учитывая, что  $\Delta t = \Delta T$ :

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} N_c,$$

где  $T_{\text{кр}}$  – температура фазового перехода, К;  $N_c$  – молярная доля углерода в железе;  $\Delta H_{\text{кр}}$  – теплота фазового перехода, кДж/моль;  $R = 8,314$  Дж/(моль · К).

Определим молярную долю углерода в железе:

$$N_c = \frac{4,43}{4,43 + \frac{12}{\frac{95,57}{12} + \frac{55,85}{12}}} = 0,1775.$$

Понижение температуры кристаллизации сплава (ледебурита):

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{8,314 \cdot 1812^2}{15200} \cdot 0,1775 = 319 \text{ (К).}$$

Следовательно, температура кристаллизации ледебурита:

$$T_{\text{кр}} = 1812 - 319 = 1493 \text{ К,}$$

что и согласуется с опытными данными (1425 К).

**Пример 7.** Рассчитайте величину осмотического давления раствора, содержащего в литре 3,1 г анилина  $C_6H_5NH_2$ , температура раствора 21 °С.

**Вариант решения.** Осмотическое давление раствора неэлектролита находим по закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C_m RT = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} RT,$$

где  $m_2$  – масса растворенного вещества, г;  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/л;  $R$  – газовая постоянная, 0,082 л · атм/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура раствора, К;  $V$  – объем раствора, л.

Вычисляем осмотическое давление:

$$P_{\text{осм}} = \frac{3,1 \cdot 0,082 \cdot 294}{93 \cdot 1} = 0,8 \text{ атм.}$$

**Пример 8.** При 42 °С давление водяного пара 61,5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ ?

**Вариант решения.** Согласно 1-му закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = N_2 = \frac{v_2}{v_2 + v_1},$$

где  $\Delta p$  – понижение давления пара растворителя над раствором, мм рт. ст.;  $p^0$  – давление пара над чистым растворителем, мм рт. ст.;  $N_2$  – молярная доля растворенного вещества;  $v_1$  – число молей растворителя;  $v_2$  – число молей растворенного вещества.

Для приближенных расчетов используем формулу:

$$\Delta p = p^0 N_2 \approx p^0 v_2 / v_1 \approx p^0 m_2 \cdot M_1 / M_2 \cdot m_1.$$

Вычисляем понижение давления пара растворителя над раствором:

$$\Delta p = 61,5 \cdot 36 \cdot 18 / 180 \cdot 540 = 0,41 \text{ мм рт. ст.}$$

**Пример 9.** Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка  $ZnCl_2$  в 125 г воды, замерзает при  $-0,23$  °С. Определить степень диссоциации  $ZnCl_2$  в этом растворе.

**Вариант решения.** Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ ) можно найти по формуле

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \cdot 100 \%,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент;  $n$  – число ионов, на которое распадается при диссоциации молекула электролита.

Поскольку  $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  распадается на 3 иона, то  $n = 3$ .

Изотонический коэффициент ( $i$ ) может быть рассчитан как отношение экспериментальных данных ( $\Delta t'_{\text{кр}}$ ), к тем же величинам ( $\Delta t_{\text{кр}}$ ), вычисленным без учета диссоциации электролита:

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кр}}}{\Delta t_{\text{кр}}};$$

$$\Delta t'_{\text{кр}} = 0 - (-0,23) = 0,23 \text{ }^\circ\text{C};$$

$\Delta t_{\text{кр}}$  рассчитаем, исходя из 2-го закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m = K_{\text{кр}} \cdot m_2 \cdot 1000 / M_2 \cdot m_1,$$

где  $\Delta t_{\text{кр}}$  – понижение температуры замерзания раствора,  $^\circ\text{C}$ ;  $K_{\text{кр}}$  – криоскопическая константа воды, равная  $1,86 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_1$  – масса растворителя, г;  $m_2$  – масса растворенного вещества, г;  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

$$\Delta t_{\text{кр}} = 1,86 \frac{0,85 \cdot 1000}{136 \cdot 125} = 0,093;$$

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кр}}}{\Delta t_{\text{кр}}} = \frac{0,23}{0,093} = 2,47.$$

Зная изотонический коэффициент  $i$ , рассчитаем  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{i-1}{3-1} \cdot 100 \% = \left( \frac{2,47-1}{2} \cdot 100 \% \right) = \left( \frac{1,47}{2} \cdot 100 \% \right) = 0,735 \cdot 100 \% = 73,5 \%.$$

**Пример 10.** Вычислите эбуллиоскопическую постоянную  $K_b$  для воды. Теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  равна  $40,685 \text{ кДж/моль}$ .

**Вариант решения.** Процессы, сопровождающиеся фазовыми превращениями, позволяют найти взаимосвязь между температурой фазового превращения и концентрацией. Например, при испарении воды, следует применить следующее математическое выражение закона Рауля:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot N_c,$$

где  $T$  – температура фазового перехода (кипения), К;  $N_c$  – молярная доля вещества;  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплота фазового перехода, (испарения) кДж/моль;  $R = 8,314$  Дж/(моль · К).

Для одномоляльных растворов  $K_3 = \Delta T$ , то

$$K_3 = \frac{RT_{\text{кип}}^2 \cdot N_c}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{8,314 \cdot (373)^2}{40685} \cdot \frac{1}{\frac{1000}{18}} = \frac{8,314 \cdot (373)^2 \cdot 18}{40685 \cdot 1000} = 0,512 \text{ Кмоль}$$

**Пример 11.** При 295 К и давлении 51987 Па растворимость водорода в анилине составляет 10,6 кг/м<sup>3</sup>, а при температуре 295 К и давлении 154628 Па растворимость водорода составляет 31,6 кг/м<sup>3</sup>. Соблюдается при этих условиях закон Генри?

**Вариант решения.** Согласно закону Генри растворимость газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью:

$$C = K \cdot p,$$

где  $C$  – растворимость газа в жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $K$  – коэффициент пропорциональности (константа Генри);  $p$  – парциальное давление газа над жидкостью, Па.

Если закон Генри соблюдается, то отношение давления к равновесной концентрации газа в жидкости – величина постоянная и пропорциональна константе Генри:

- 1)  $51987/10,6 = 4904,4 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ ;
- 2)  $154628/31,6 = 4893,29 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ .

Так как эти соотношения приблизительно равны, то закон Генри соблюдается.

**Пример 12.** Вычислите процентную концентрацию водного раствора мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , зная, что температура кристаллизации этого раствора равна  $-0,465$  °С.

**Вариант решения.** Температура кристаллизации чистой воды 0 °С, следовательно,  $\Delta t_{\text{кр}} = 0 - (-0,465) = 0,465$  °С. Молярная масса  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  равна 60 г/моль. Находим массу ( $m_2$ ) растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г воды по формуле (второй закон Рауля):

$$\Delta t_{\text{крист}} = K_{\text{к}} \cdot C_m = K_{\text{к}} \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot 1000} = K_{\text{к}} \cdot \frac{m_2}{M_2};$$

$$m_2 = \frac{\Delta t \cdot M_2}{K_{\text{к}}} = \frac{0,465 \cdot 60}{1,86} = 15 \text{ г.}$$

Общая масса раствора ( $m$ ), содержащая 15 г мочевины, составляет:

$$m = 1000 + 15 = 1015 \text{ г.}$$

Процентное содержание мочевины в данном растворе находим из соотношения:

1015 г раствора – 15 г вещества;

100 г –  $x$ ;  $x = 1,48 \%$ .

**Пример 13.** Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора сульфата калия, если в 200 мл раствора содержится 1,74 г соли.

**Вариант решения.** Значение молярной концентрации эквивалента определяется количеством вещества эквивалента, содержащимся в 1 л раствора, и может быть рассчитано по формуле

$$C_{\text{экв}}\left(\frac{1}{Z}\text{K}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m\text{K}_2\text{SO}_4}{M\left(\frac{1}{Z}\text{K}_2\text{SO}_4\right) \cdot V}, \quad (5.14)$$

где  $V$  – объем раствора, л;  $1/z$  – фактор эквивалентности.

В реакции обмена могут замещаться два однозарядных катиона  $\text{K}^+$  соли  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , равноценных двум ионам (атомам) водорода, поэтому  $Z = 2$ , а фактор эквивалентности  $(1/Z) = 1/2$ .

Поэтому молярная масса эквивалента сульфата калия:

$$M_{(1/2\text{K}_2\text{SO}_4)} = 1/2 M_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1/2 \cdot 174 = 87 \text{ г/моль.}$$

Подставляем численные значения в формулу (5.14) и определяем молярную концентрацию эквивалента:

$$C_{\text{экв}} = 1,74/87 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль экв/л,}$$

или 0,1 н. (совпадение с нормальной концентрацией).

### Задачи

1. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью  $1,178 \text{ г/см}^3$ .

2. Какая масса  $\text{HNO}_3$  содержалась в растворе, если на нейтрализацию ее потребовалось  $35 \text{ см}^3$  0,4 н. раствора  $\text{NaOH}$ ? Каков титр раствора  $\text{NaOH}$ ?

3. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора?

4. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к  $75 \text{ см}^3$  0,3 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавить  $125 \text{ см}^3$  0,2 н. раствора  $\text{KOH}$ ?

5. Для осаждения в виде  $\text{AgCl}$  всего серебра, содержащегося в  $100 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$ , потребовалось  $50 \text{ см}^3$  0,2 н. раствора  $\text{HCl}$ . Какова нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ? Какая масса  $\text{AgCl}$  выпала в осадок?

6. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,12 \text{ г/см}^3$ . Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

7. К 3 л 10%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,054 \text{ г/см}^3$  прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью  $1,009 \text{ г/см}^3$ . Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, объем которого равен 8 л.

8. Чему равна нормальность 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$  плотностью  $1,328 \text{ г/см}^3$ ? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

9. Каково будет при  $65^\circ\text{C}$  давление пара раствора, содержащего 13,68 г сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 90 г воды, если давление водяного пара при той же температуре составляет 187,5 мм рт. ст.?

10. В 250 мл раствора содержится 2,3 г растворенного вещества, осмотическое давление раствора при  $27^\circ\text{C}$  равно 2,46 атм. Вычислите молярную массу вещества.

11. Сколько граммов сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  содержится в 250 мл раствора, если осмотическое давление его при  $7^\circ\text{C}$  составляет 2,8 атм?

12. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации раствора понижается на  $1,24^\circ\text{C}$ . Вычислите молярную массу растворенного вещества.

13. Сколько граммов глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  следует растворить в 260 г воды для получения раствора, температура кипения которого превышает температуру кипения чистого растворителя на  $0,05^\circ\text{C}$ ?

14. Давление пара воды при  $25^\circ\text{C}$  составляет 23,76 мм рт. ст. Вычислить для той же температуры давление пара раствора, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

15. Давление водяного пара равно 233,8 мм рт. ст. при 70 °С. При той же температуре давление пара раствора, содержащего в 270 г воды 12 г растворенного вещества, равняется 230,68 мм рт. ст. Определите молярную массу растворенного вещества.

16. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  в 100 г сероуглерода, кипит при 46,529 °С. Температура кипения сероуглерода 46,3 °С. Вычислить эбуллиоскопическую константу сероуглерода?

17. Раствор, содержащий 8,5 г  $NaNO_3$  в 100 г воды, кристаллизуется при  $-3,04$  °С. Вычислить степень диссоциации  $NaNO_3$ .

18. При растворении 12 г едкого натра  $NaOH$  в 100 г  $H_2O$  температура кипения повышается на 2,65 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации  $NaOH$  в растворе.

19. Осмотическое давление 0,01 н. раствора  $KNO_3$  составляет при 37 °С 367000 мм рт. ст. Вычислить степень диссоциации соли.

20. Вычислить давление пара 10%-ного раствора  $Ba(NO_3)_2$  при 28 °С, давление пара воды при той же температуре составляет 28,35 мм рт. ст., степень диссоциации 0,575.

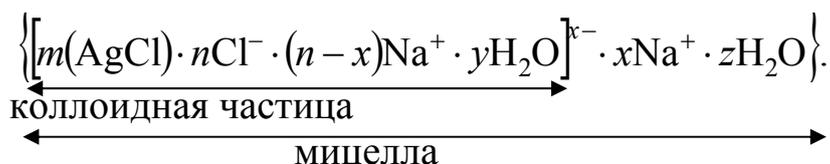
21. Раствор кристаллизуется при  $-4,46$  °С, содержит 8 г  $Al_2(SO_4)_3$  в 25 г воды. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

22. Определите степень диссоциации сульфата калия  $K_2SO_4$  в растворе, содержащем 8,7 г этой соли в 100 г воды, зная, что этот раствор кристаллизуется при  $-1,83$  °С.

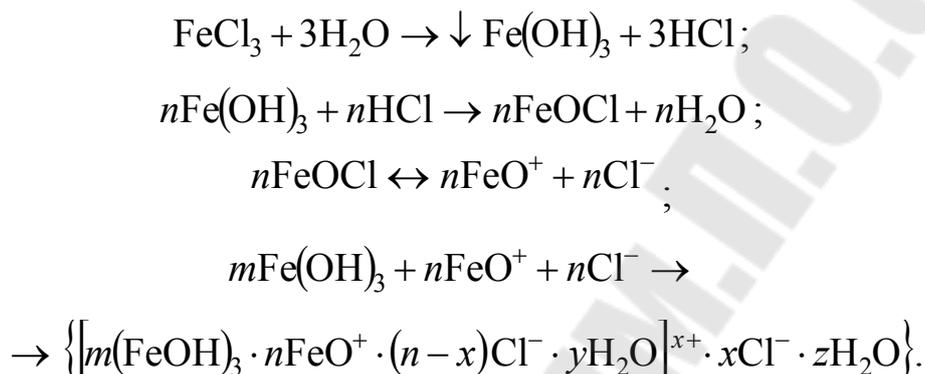
23. Вычислите давление пара 12%-ного раствора  $Ca(NO_3)_2$  при 25 °С. Давление пара воды при той же температуре составляет 26,45 мм рт. ст., степень диссоциации 0,6.

24. Степень диссоциации сульфата цинка  $ZnSO_4$  в 0,1 н. растворе равна 40 %. Как велико должно быть осмотическое давление раствора при 0 °С?





Процесс гидролиза различных растворимых соединений часто сопровождается образованием нерастворимых веществ, которые превращаются в коллоидные растворы. Например, при гидролизе хлорида железа (III) образуется нерастворимый гидроксид железа (III):



Коллоидные растворы обладают кинетической устойчивостью благодаря броуновскому движению коллоидных частиц, которое препятствует оседанию частиц под влиянием силы тяжести. Агрегативная устойчивость коллоидных растворов возникает из-за наличия у коллоидных частиц одноименного электрического заряда, что сохраняет степень дисперсности и препятствует слипанию частиц, способствует образованию сольватной оболочки в растворах вокруг частиц.

Процесс потери агрегативной устойчивости и укрупнение частиц золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка в процессе коагуляции.

Коагуляция зелей введением в коллоидный раствор электролитов определяется правилом значности Шульце–Гарди (1900 г.): коагулирующим действием обладает ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы (коллоидной частицы); коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

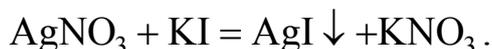
Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется *порогом коагуляции золя* ( $\gamma$ ) и выражается в ммольях электролита на литр золя. Теоретические расчеты Дерягина Б. В. и Ландау Л. Д. (1937 г.) показали, что соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов:

$$\gamma_{Z_1} : \gamma_{Z_2} : \gamma_{Z_3} = 1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 730 : 11 : 1, \quad (6.1)$$

где  $z$  – валентность коагулирующего иона.

**Пример 1.** Золь иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,02 л 0,01 н. раствора KI 0,028 л 0,005 н. раствора AgNO<sub>3</sub>. Определите заряд коллоидных частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

**Вариант решения.** При смешении растворов AgNO<sub>3</sub> и KI протекает реакция



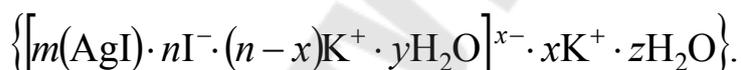
Определяем количество ммольей AgNO<sub>3</sub> и KI, участвующих в реакции:

$$\text{AgNO}_3 : 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль};$$

$$\text{KI} : 0,02 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}.$$

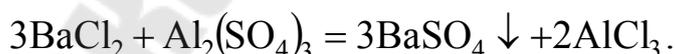
Расчет показывает, что в растворе избыток I.

KI → K<sup>+</sup> + I<sup>-</sup>. Следовательно, микрокристаллы AgI (агрегат) будут адсорбировать ионы I<sup>-</sup> и коллоидные частицы золя приобретут отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K<sup>+</sup>. Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка KI:



**Пример 2.** Какой объем 0,002 н. раствора BaCl<sub>2</sub> надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя BaSO<sub>4</sub>.

**Вариант решения.** Образование золя BaSO<sub>4</sub> происходит по реакции:



Если вещества в реакции участвуют в стехиометрическом соотношении, то для реакции необходим объем BaCl<sub>2</sub> согласно закону эквивалентов:

$$V_{\text{BaCl}_2} \cdot 0,002 \text{ н.} = 0,03 \cdot 0,0006 \text{ н.};$$

$$V_{\text{BaCl}_2} = 0,03 \cdot 0,0006 / 0,002 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}.$$

Для получения положительных частиц золя BaSO<sub>4</sub> в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия, следовательно, для реакции нужно взять более 0,009 л 0,002 н. раствора BaCl<sub>2</sub>.

$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ . Формула мицеллы золя сульфата бария:



**Пример 3.** В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 н. раствора  $\text{NaNO}_3$ , во вторую – 0,012 л 0,01 н. раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , в третью – 0,007 л 0,001 н. раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда коллоидных частиц золя.

**Вариант решения.** Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называется *порогом коагуляции*  $\gamma$  ммоль/л. Порог коагуляции вычисляется по формуле

$$\gamma = \frac{cV_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + V_3}, \quad (6.2)$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалента электролита, моль экв/л;  $V_{\text{эл}}$ ,  $V_3$  – соответственно объем электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$$\gamma_{\text{NaNO}_3} = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = 166,7 \text{ ммоль/л};$$

$$\gamma_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = 5,45 \text{ ммоль/л};$$

$$\gamma_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = 0,41 \text{ ммоль/л}.$$

Добавляемые электролиты –  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – содержат анион  $\text{NO}_3^-$  и катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , следовательно, коллоидные частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

**Пример 4.** Порог коагуляции раствора  $\text{KNO}_3$  для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л.

Рассчитайте порог коагуляции раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  для этого золя.

**Вариант решения.** Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавляемого электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая

способность. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как числа 730 : 11 : 1. Следовательно, порог коагуляции  $K_3[Fe(CN)_6]$  будет в 730 раз меньше, чем у  $KNO_3$ , т. е.

$$\gamma_{K_3[Fe(CN)_6]} = 60/730 = 0,082 \text{ ммоль/л.}$$

### Задачи

1. Золь иодида серебра  $AgI$  получен при добавлении к 0,08 л 0,01 н. раствора  $KI$  0,028 л 0,006 н.  $AgNO_3$ . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

2. Вычислите порог коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц. В каждую из трех колб налито по 0,02 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 н.  $NaNO_3$ , во вторую – 0,012 л 0,01 н.  $Ca(NO_3)_2$ , а в третью 0,007 л 0,004 н.  $Al(NO_3)_3$ .

3. Какой объем 0,001 н. раствора  $BaCl_2$  надо добавить к 0,03 л 0,006 н.  $Al_2(SO_4)_3$ , чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя  $BaSO_4$ .

4. Порог коагуляции раствора  $KNO_3$  для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л, рассчитайте порог коагуляции  $K_3[Fe(CN)_6]$  для этого золя.

5. Золь гидроксида железа (III)  $Fe(OH)_3$  может быть получен в результате гидролиза разбавленного раствора хлорида железа:  $FeCl_3 + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3HCl$ . Взаимодействие продуктов реакции приводит к образованию хлорокиси железа:



Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

6. Золь иодида серебра  $AgI$  получен при добавлении к 0,028 л 0,005 н. раствора  $KI$  0,02 л 0,01 н. раствора  $AgNO_3$ . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

7. Гидрозоль  $As_2S_3$  получают действием сероводорода  $H_2S$  на раствор мышьяковистой кислоты:  $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6H_2O$ , стабилизатором является  $H_2S : H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$ . Определите заряд частицы золя, полученного при избытке сероводорода, напишите формулу его мицеллы.

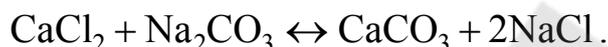
8. Порог коагуляции  $\text{KNO}_3$  для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции  $\text{K}_2\text{SO}_4$  для этого золя.

9. Образование золя  $\text{BaSO}_4$  происходит по реакции



Какой объем 0,003 н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  надо добавить к 0,009 л 0,002 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы полученного золя.

10. Золь карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  образуется при обменной реакции:



Напишите формулу мицеллы полученного золя, если частицы золя заряжены положительно, так как в избытке  $\text{CaCl}_2$ .

11. Коагуляция золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно, вызывается катионами добавляемых электролитов. Порог коагуляции  $\text{LiNO}_3$  для этого золя равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  для этого золя.

12. Щелочные метасиликаты при гидролизе



образуют устойчивые золи кремниевой кислоты, которые в щелочных растворах имеют отрицательный заряд, стабилизатор золя:



Напишите формулу мицеллы кремниевой кислоты.

13. Золь бромида серебра получен путем смешивания равных объемов 0,008 н.  $\text{KBr}$  и 0,009 н.  $\text{AgNO}_3$ . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы.

14. Составьте формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного при гидролизе сульфата алюминия. Диссоциация  $\text{Al}(\text{OH})_3$  возможна по основному и кислотному типу в зависимости от pH среды:



Золь получен при  $\text{pH} > 8,1$ .

15. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

## РАЗДЕЛ VII

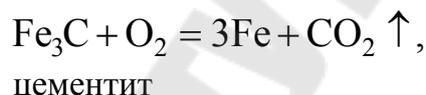
### Коррозия металлов, защита металлов от коррозии

При решении задач этого раздела см. табл. П.1.4 «Ряд напряжений».

*Коррозия* – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

По механизму протекания различают два основных типа коррозии: 1) химическую; 2) электрохимическую.

Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих электрический ток, и может быть газовой или жидкостной. Химическая газовая коррозия вызывается действием на металл сухих газов:  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  и т. д. Например, газовая коррозия углеродистой стали при 300–600 °С сопровождается образованием пористого слоя окалины, состоящей из оксидов  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ , которые не препятствуют дальнейшему протеканию коррозии. При этом возможно протекание реакции обезуглероживание стали:

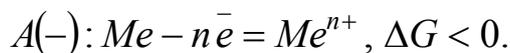


что приводит ее к потере прочности.

Химическая жидкостная коррозия протекает в жидких неэлектролитах: бензоле, толуоле, жидких топливах (мазут, керосин, нефть, бензин) и т. д. Коррозия в неэлектролитах сводится к химической реакции металла с активным компонентом. Например, в нефти и продуктах ее перегонки содержится до 5 % серы и ее соединений, активно взаимодействующих с металлом.

Электрохимическая коррозия протекает в средах, проводящих электрический ток. Например, коррозия металлов в атмосферных условиях, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и т. д. Электрохимическая коррозия возникает не только при контакте двух разных металлов в среде электролита (макрокоррозия), но и на различных участках одного и того же металла при наличии примесей, оксидных пленок (микрокоррозия). Согласно теории электрохимической коррозии на поверхности металла возникает макрогальванический элемент (макрогальванопара) или, соответственно, множество микрогальванических элементов (микрогальванопар).

Металл или участки металла с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала окажутся анодами и будут окисляться:



На участках металла, покрытых оксидной пленкой или при наличии примесей в металле, с более положительным значением электродного потенциала будет происходить восстановление окислителя из окружающей среды. На катоде в кислой среде происходит процесс восстановления водорода:



В нейтральной или щелочной среде на катоде протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в воде:



**Пример 1.** При нарушении целостности поверхности оловянного покрытия на железе будет коррозия вследствие работы гальванопары:



За 30 с работы этой гальванопары на катоде выделилось 0,06 л водорода при н. у. Какая масса железа растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

**Вариант решения.** Максимальная сила тока, даваемая гальваническим элементом, определяется соотношением:

$$I = m \cdot \frac{F}{M_{\text{экв}}},$$

где  $I$  – сила тока, А;  $m$  – масса растворившегося за 1 с более активного электрода или выделившегося за 1 с вещества на катоде;  $F$  – постоянная Фарадея;  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента элемента, из которого сделан более активный электрод, или элемента, выделяющегося на катоде (для водорода – 1 г/моль или 11,2 л).

За 1 с выделяется на катоде

$$0,06 : 30 = 0,002 \text{ л } H_2.$$

Гальванопара дает ток силой

$$I = \frac{0,002 \cdot 96500}{11,2} = 17,2 \text{ А.}$$

Молярная масса эквивалента железа (II) равна:

$$M / B = \frac{55,847}{2} = 27,92 \text{ г/моль,}$$

где  $M$  – молярная масса атома железа (II);  $B$  – валентность.

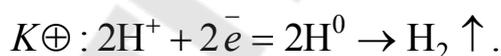
$$m_{\text{Fe}} = \frac{27,92 \cdot 17,2 \cdot 30}{96500} = 0,149 \text{ г.}$$

**Пример 2.** Составить схему и написать электронные уравнения процессов, протекающих при коррозии цинковой пластинки, соприкасающейся с оловянной пластинкой, в кислой среде.

**Вариант решения.** При контакте пластинок в кислой среде возникает гальванический элемент (гальванопара):



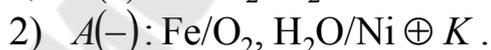
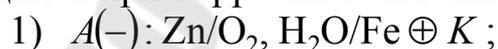
Электронные уравнения процессов:



Вторичный процесс:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{ZnCl}_2$ .

**Пример 3.** Какое из покрытий – анодное или катодное – эффективнее защищает металл от коррозии при нарушении целостности покрытия? Составить электронные уравнения происходящих процессов в нейтральной среде.

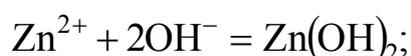
**Вариант решения.** Анодное покрытие – железо, покрытое цинком, а катодное покрытие – железо, покрытое никелем. Схемы образующихся при коррозии гальванических элементов (гальванопар):



Электронные уравнения процессов:

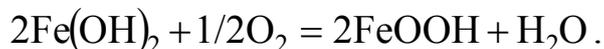
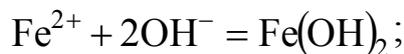


Вторичный процесс:





Вторичные процессы:



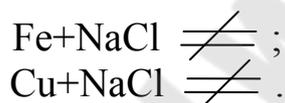
В этом случае при коррозии образуется ржавчина, т. е. катодное покрытие менее эффективно защищает железо от коррозии.

**Пример 4.** Железная и медная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках:

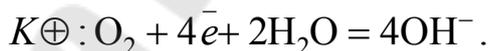
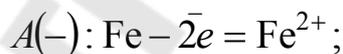
- 1) если пластинки не соприкасаются между собой;
- 2) если наружные концы пластинок соединены проводником?

**Вариант решения.**

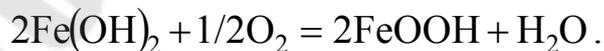
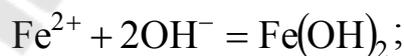
1) В соответствии с одним из свойств ряда напряжений (металлы вытесняют из растворов солей только менее активные металлы):



2) Образуется гальванический элемент (гальванопара):



Вторичный процесс:



ржавчина

### Задачи

1. При нарушении целостности поверхностного слоя медного покрытия на алюминии будет коррозия вследствие работы гальванопары:  $A(-)Al/H_2SO_4/Cu(+)/K$ . За 45 с работы этой гальванопары на катоде выделится 0,09 л водорода при н. у. Какая масса алюминия растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

2. Железная и медная пластинки опущены в раствор хлорида калия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

3. Составьте схему и напишите электронные уравнения процессов, протекающих при коррозии оловянной пластинки, соприкасающейся с медной и погруженной в раствор соляной кислоты. Каков состав продуктов коррозии?

4. Свинцовую и медную пластинки опустили в раствор хлорида калия. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут происходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником? Каков состав продуктов коррозии?

5. Железная и свинцовая пластинки опущены в раствор хлорида калия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

6. Составьте схему и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий–железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

7. Составьте схему и напишите уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний–железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

8. Железная и кадмиевая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

9. Железная и оловянная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

10. Железная и цинковая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

11. Железная и кобальтовая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пла-

стинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

12. Цинковая и медные пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

13. Железная и серебряная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

14. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте схему и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

15. Две железные пластинки, частично покрытые: одна оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Каков состав продуктов коррозии?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – Москва : Химия, 1978.
2. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – Москва : Металлургия, 1976.
3. Баландин, Г. Ф. Физико-химические основы литейного производства / Г. Ф. Баландин, В. А. Васильев. – Москва : Машиностроение, 1971.
4. Малахова, А. Я. Практикум по физической и коллоидной химии / А. Я. Малахова. – Минск : Выш. шк., 1974.
5. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьева. – Москва : Химия, 1975.
6. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. – Москва : Высш. шк., 1988 г.
7. Практикум по физической и коллоидной химии / С. А. Балезин [и др.]. – Москва : Просвещение, 1980.
8. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко [и др.]. – Ленинград : Химия, 1982.
9. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – Москва : Высш. шк., 2003.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Ленинград : Химия, 1974.
11. Неверов, А. С. Физическая и коллоидная химия / А. С. Неверов. – Гомель : БелГУТ, 1988.
12. Физическая химия : практ. пособие по выполнению лаб. работ для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» днев. формы обучения / Н. А. Дервояд [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. – 91 с.
13. Лейдлер, К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер. – Москва, 1966.
14. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. – Москва : Высш. шк., 1988.
15. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – Москва : Высш. шк., 1990.
16. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. – Москва, 1988.
17. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного производства / В. А. Васильев. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1991.

18. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – Москва : Высш. шк., 1991.

19. Тоффенец, Р. Л. Лабораторный практикум по дисциплине «Теория и технология плавки», раздел «Физико-химические основы литейного производства» / Р. Л. Тоффенец, Ю. В. Соколов. – Минск : БГПА, 1996.

20. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – Москва : Высш. шк., 1991.

21. Шиманович, И. Л. Химия : метод. указания, программа, решение типовых задач и контрол. задания для студентов-заочников инженерно-техн. (нехим.) специальностей вузов / И. Л. Шиманович. – Москва : Высш. шк., 1986.

22. Чичко, А. Н. Метод. указания к выполнению контрол. работ по курсу «Физико-химические основы литейного производства» для студентов специальности 12.08 «Машины и технология литейного производства» / А. Н. Чичко, В. Ф. Соболев. – Минск, 1991.

23. Практическое пособие к лабораторным занятиям по курсу «Химия» для студентов нехимических специальностей и для студентов специальностей Т.01.01.00, Т.01.02.00, Т.03.01.00, Т.05.09.00, Т.20.02.00 / В. П. Русов, Л. А. Кенько, Н. А. Дервояед. – Гомель : ГГТУ, 2001. – 107 с.

24. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов [и др.] ; под ред. проф. Ю. Г. Фролова и доц. А. С. Гродского. – Москва : Химия, 1986.

25. Общая химия : практикум по выполнению дом. заданий для студентов всех специальностей / В. П. Русов [и др.]. – Гомель : ГГТУ, 2001. – 81 с.

26. Тоффенец, Р. Л. Методическое пособие к практическим занятиям по курсу «Теория и технология плавки», раздел «Физико-химические основы литейного производства» / Р. Л. Тоффенец, Ю. В. Соколов. – Минск : Дизайн Про, 1996.

27. Коровин, Н. В. Общая химия : учеб. для техн. направлений и специальностей вузов / Н. В. Коровин. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва : Высш. шк., 2003.

28. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – Москва–Ленинград : Химия, 1983.

29. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: Сборник задач : учеб. пособие / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск : Аверсэв, 2004. – 397 с. : ил.

30. Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / О. С. Гамеева. – Москва : Высш. шк., 1980.

31. Ахметов, Б. В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии / Б. В. Ахметов. – Ленинград : Химия, 1989.

32. Задачник по общей химии для металлургов / под ред. Б. Г. Коршунова. – Москва : Высш. шк., 1977.

33. Химия : рабочая программа и метод. указания к выполнению контрол. заданий и лаб. работ для студентов-заочников инженерно-техн. (нехим.) специальностей. – Харьков : ХИПИ, 1990.

## Приложение 1

Таблица П.1.1

Стандартные теплоты (энтальпии) образования  $\Delta H^0_{298}$   
некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub> O	г	-241,83	NH <sub>3</sub>	г	-46,19
H <sub>2</sub> O	ж	-285,84	NO <sub>2</sub>	г	-33,50
HCl	г	-92,31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-822,1
HBr	г	-46,19	Ca(OH) <sub>2</sub>	к	-986,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	г	+82,93	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-1669,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	+226,75	SiO <sub>2</sub>	к	-910,9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	+52,28	MgO	к	-601,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	-84,67	ZnO	к	-350,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	г	-235,31	CuO	к	-162,0
CH <sub>3</sub> OH	г	-201,17	TiO <sub>2</sub>	к	-943,9
CH <sub>4</sub>	г	-74,85	NiO	к	-239,7
CS <sub>2</sub>	г	+115,28	PbO	к	-217,86
H <sub>2</sub> S	г	-20,15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	-1117,71
SO <sub>2</sub>	г	-296	PCl <sub>3</sub>	г	-277,0
CO	г	-110,52	PCl <sub>5</sub>	г	-369,45
CO <sub>2</sub>	г	-393,51	NH <sub>4</sub> Cl	к	-315,39
NO	г	+90,37	NaCl	к	-410,9
MgCO <sub>3</sub>	к	-1096,2	CaO	к	-636
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	-1550	—	—	—

Таблица П.1.2

Стандартные абсолютные энтропии  $S^0_{298}$  некоторых веществ

Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/моль · К	Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/моль · К
H <sub>2</sub> O	г	188,72	FeO	к	54,0
H <sub>2</sub> O	ж	69,94	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	89,96
С (алмаз)	алмаз	2,44	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	146,4
С (графит)	графит	5,69	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	50,9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	200,82	CuO	к	42,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	219,45	Fe	к	27,2
CH <sub>3</sub> OH	ж	126,8	Ti	к	30,7
CH <sub>4</sub>	г	186,19	S (ромб)	ромб	31,9
CO	г	197,91	H <sub>2</sub>	г	130,59
CO <sub>2</sub>	г	213,65	N <sub>2</sub>	г	191,49
HCl	г	186,68	O <sub>2</sub>	г	205,03
NH <sub>3</sub>	г	192,50	Cl <sub>2</sub>	г	222,95
H <sub>2</sub> S	г	205,64	Al	к	28,31
NH <sub>4</sub> Cl	к	94,5	Pb	к	64,9
NO	г	210,2	Cu	к	33,3
NO <sub>2</sub>	г	240,46	Zn	к	41,59
PCl <sub>3</sub>	г	311,66	NiO	к	37,99
PCl <sub>5</sub>	г	362,71	PbO	к	67,4
TiO <sub>2</sub>	к	50,3	ZnO	к	43,5
AgCl	к	96,07	Ag	к	42,69
I <sub>2</sub>	к	169,2	Ni	к	29,86

Таблица П.1.3

**Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta G^0_{298}$   
некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub> O	г	-228,59	BeCO <sub>3</sub>	к	-944,75
H <sub>2</sub> O	ж	-237,19	TiO <sub>2</sub>	к	-888,6
CH <sub>4</sub>	г	-50,79	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-740,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	+68,1	CaO	к	-604,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	+209,2	BeO	к	-581,61
HCl	г	-95,2	BaO	к	-528,4
CO	г	-137,27	NaCl	к	-384,03
CO <sub>2</sub>	г	-394,38	ZnO	к	-318,2
NO	г	+86,69	FeO	к	-244,3
NO <sub>2</sub>	г	+51,84	NiO	к	-211,6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	г	+98,4	PbO	к	-188,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-1582,0	CuO	к	-129,9
CaCO <sub>3</sub>	к	-1128,75	NH <sub>3</sub>	г	-16,48
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	-1014,2	—	—	—

## Стандартные электродные потенциалы металлов

Металл	Электродная реакция	Стандартный электродный потенциал, В
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
Рубидий	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,99
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Титан	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Серебро	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2
Золото	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50

Таблица П.1.5

**Растворимость солей и оснований в воде**  
**(P – растворимое, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое вещество,**  
**прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)**

Анионы	Катионы																		
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	–	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	–	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	–	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	–	P	P	–	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	P	–	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	–	–	P	–	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	–	P	P	P	H	H	–	H	H	H	–	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	–	–	H	H	–	H	–	H
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	–	P	P	H	–	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	–	H	H	H	H	H	H	–	–	–	H	H	–	H	–	H
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	–	–	–	H	H	H	H	H	–	H	–	H	–	–	H	H	H
CrO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	–	–	H	H	P	H	–	–
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH <sup>-</sup>	P	P	P	H	–	H	M	M	P	H	–	H	H	H	H	H	H	H	H

## ОТВЕТЫ

### РАЗДЕЛ I

1. 48,2 кДж; 101,5 кДж. 2. -1625 кДж; -957 кДж. 3. 29,2 Дж/К. 4. 1734 кДж.  
5. 112 кДж. 6. 118,78 Дж/моль · К; -3,25 Дж/моль · К. 7. 220,21 Дж/моль · К;  
-198,26 Дж/моль · К. 8. -92,38 кДж; -87,4 кДж. 9. 11,37 кДж. 10. -45,76 кДж.  
11. -618,48 кДж. 12. -452,37 кДж. 13. -601,6 кДж/моль. 14. -23,42 кДж.  
15. -3169,3 кДж. 16. -957,7 кДж. 17. 96,61 кДж; 138,83 Дж/К; -181 кДж.  
18. -1331,3 кДж. 19. 23,4 кДж. 20. -3285,4 кДж. 21. 186,4 кДж.  
22. -30,31 кДж. 23. 896,2 кДж; -98,6 кДж. 24. 257,11 кДж.

### РАЗДЕЛ II

1. 2. 2. ~2. 4. 0,192 моль/л · с; 0,032 моль/л · с. 5. 0,7 моль/л; 0,3 моль/л;  
0,1715 моль/(л · с). 6. 27. 7. 0,066 мин. 8. 1/8. 9. 0,45 моль/л;  
0,25 моль/л. 10. 0,41. 11. 20; 1,5 моль/л; 1,4 моль/л. 12. 4,02 моль/л;  
0,09 моль/л. 13. 0,1 моль/л · с; 0,08 моль/л; 0,056 моль/л. 14. 0,08 моль/л;  
0,02 моль/л; 0,32 моль/л. 17. 100; 0,02 моль/л; 0,82 моль/л. 18. 12 моль/л.  
19. 2,5 моль/л · с; 0,3 моль/л; 0,15 моль/л. 20. 11,9 мин.

### РАЗДЕЛ III

4.  $Mg_3Sb_2$ . 8. 72 % Cu; 28,8 % Ag. 9. 64 % Sn; 26 % Pb. 10. 72 % Ag.  
11. 750 г. 12. 61 г. 15. 2. 1. 16. 40 % Cd; 60 % Bi.

### РАЗДЕЛ IV

1. 129,79 Дж. 2. 3,86 Дж. 3.  $4,05 \cdot 10^{15}$  молекул. 4. 121,3 л. 5.  $3,9 \cdot 10^{14}$  частиц.  
6. 6,39 м<sup>2</sup>. 7. 50 м<sup>2</sup>. 8. 37,2 л. 9. 1,9 м<sup>3</sup>. 10.  $0,19 \cdot 10^{-3}$  г. 11. 0,129 г. 12. 0,0172 г;  
0,0278 г; 0,0512 г. 13. а) 29 м<sup>2</sup>; б) 145 м<sup>2</sup>. 14. 448,2 м<sup>2</sup>/г. 15. 937,5 кг/кг · ч.

### РАЗДЕЛ V

1. 2,12 М; 4,24 н. 2. 0,882 г; 0,016 г/мл. 3. 16,66 %. 4. 0,14 г КОН. 5. 0,1 н.;  
1,43 г AgCl. 6. 6,39 н.; 931,8 г HNO<sub>3</sub>; 4,16 м. 7. 5,08 %; 0,83 М. 8. 9,96 н.;  
6,3 %. 9. 186 мм рт. ст.. 10. 92 г/моль. 11. 10,42 г. 12. 60 г/моль. 13. 4,5 г.  
14. 23,17 мм рт. ст. 15. 60 г/моль. 16. 2,29. 17. 63 %. 18. 70 %. 19. 90 %.  
20. 27,88 мм рт. ст. 21. 39 %. 22. 48,5 %. 23. 25,68 мм рт. ст. 24. 1,56 атм.

### РАЗДЕЛ VI

2. 90,9 ммоль/л; 3,75 ммоль/л; 1,03 ммоль/л. 3. 0,18 л BaCl<sub>2</sub>. 4. 0,082 ммоль/л.  
8. 5,45 ммоль/л. 9. >0,006 л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 11. 0,226 ммоль/л. 13. Избыток AgNO<sub>3</sub>.  
15. 16,67 ммоль/л.

### РАЗДЕЛ VII

1. 17,2 А; 0,07 г Al.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
РАЗДЕЛ I. Термодинамика. Элементы химической термодинамики. Энергетика химических процессов.....	4
Химическое сродство.....	8
Задачи.....	16
РАЗДЕЛ II. Химическая кинетика и химическое равновесие.....	20
Задачи.....	30
РАЗДЕЛ III. Физико-химический анализ и диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Правила фаз, рычага и концентраций....	33
Задачи.....	41
РАЗДЕЛ IV. Поверхностные явления и адсорбция.....	44
Задачи.....	54
РАЗДЕЛ V. Растворы, способы выражения концентраций, свойства и законы растворов.....	57
Задачи.....	69
РАЗДЕЛ VI. Коллоидные системы, строение коллоидных частиц, коагуляция золей, порог коагуляции.....	72
Задачи.....	76
РАЗДЕЛ VII. Коррозия металлов, защита металлов от коррозии.....	78
Задачи.....	81
Литература.....	84
Приложение 1.....	87
Ответы.....	92

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

Дервояд Нинель Александровна  
Александрова Тамара Ивановна

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Пособие**

**по одноименному курсу**

**для студентов специализации 1-36 02 01 04**

**«Организация и управление литейным производством»  
дневной формы обучения**

**Электронный аналог печатного издания**

Редактор *Н. В. Гладкова*  
Компьютерная верстка *М. В. Аникеенко*

Подписано в печать 29.05.09.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 4,83.

Изд. № 98.

E-mail: [ic@gstu.gomel.by](mailto:ic@gstu.gomel.by)

<http://www.gstu.gomel.by>

Издатель и полиграфическое исполнение:

Издательский центр учреждения образования

«Гомельский государственный технический университет  
имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0549424 от 08.04.2009 г.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.