

Министерство образования Республики Беларусь

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

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

О. В. Давыдова

ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ

**по выполнению тестовых заданий
для студентов технических специальностей
заочной формы обучения**

Гомель 2019

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Д13

*Рекомендовано научно-методическим советом
заочного факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 5 от 07.06.2018 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Металлургия и технологии обработки материалов»
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*

Давыдова, О. В.
Д13

Химия : практикум по выполнению тестовых заданий для студентов техн. специальностей заоч. формы обучения / О. В. Давыдова. – Гомель : ГГТУ им. П.О. Сухого, 2019. – 42 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: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Практикум включает в себя 135 контрольных заданий по основным разделам курса химии. По каждой теме приводится необходимый теоретический материал, справочные данные и решения нескольких типовых задач, а также по 15 примеров задач для самоконтроля.

Для студентов технических специальностей заочной формы обучения.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2019

ВВЕДЕНИЕ

Химия, являясь одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Практикум составлен в соответствии с учебной программой по химии для студентов заочной формы обучения технических специальностей. Практикум включает в себя 135 контрольных заданий по основным разделам курса химии.

Контрольные задания по каждой теме предваряются кратким изложением необходимого теоретического материала, справочными данными и решениями нескольких типовых задач, что позволяет студентам успешно подготовиться к тестовым заданиям. Предложенный практикум позволяет освоить теоретический материал и закрепить практические навыки студентов при изучении курса химии.

ЭКВИВАЛЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Пример 1. Определить степень окисления хрома в молекуле $K_2Cr_2O_7$.

Решение: *Валентностью элемента* называют свойство его атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Валентность атома определяют числом всех его связей с другими атомами. Например, в соединениях HCl и $HClO$ валентность хлора равна единице ($H-Cl$, $H-O-Cl$).

Степень окисления атома в молекуле – это условный электрический заряд, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому.

Для определения степени окисления атомов в химических соединениях следует руководствоваться следующими положениями:

а) атомы кислорода в соединениях проявляют степень окисления -2 (за исключением фторокислорода OF_2 и пероксидов металлов Me_2O_2 , в которых степень окисления кислорода равна соответственно $+2$ и -1);

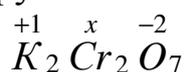
б) атом водорода в соединениях проявляет степень окисления $+1$ (за исключением гидридов металлов MeH , в которых степень окисления водорода равна -1);

в) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна 0 , например: O_2 ; H_2 ; Zn ;

г) молекула простого и сложного вещества электронейтральна, т.е. суммы положительных и отрицательных зарядов в ней равны;

д) степени окисления постоянны у щелочных металлов $+1$, у щелочноземельных $+2$;

е) степень окисления неизвестного атома вычисляется через известные степени окисления других атомов.



Из условия электронейтральности молекулы составляем уравнение:

$$1 \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0; x = 6$$

Степень окисления хрома равна $+6$.

Пример 2. Определить степень окисления фосфора в молекуле $Ca_3(PO_4)_2$.

Решение:

$$Ca_3(P^xO_4)_2$$

$$2 \cdot 3 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 8 = 0$$

$$x = 5$$

Степень окисления фосфора равна +5.

Пример 3. Определите эквивалент (\mathcal{E}) и эквивалентную массу $m_{\mathcal{E}}$ азота, серы и хлора в соединениях NH_3 , H_2S , HCl .

Решение: Масса вещества и количество вещества – понятия неидентичные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество веществ – в молях.

Эквивалент элемента (\mathcal{E}) – это такое количество элемента, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой ($m_{\mathcal{E}}$). Таким образом, эквиваленты выражаются в молях, а эквивалентные массы – в г/моль.

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется $1/3$ моль азота, $1/2$ моль серы и 1 моль хлора. Отсюда $\mathcal{E}_{(N)} = 1/3$ моль,

$\mathcal{E}_{(S)} = \frac{1}{2}$ моль, $\mathcal{E}_{(Cl)} = 1$ моль. Исходя из молярных масс этих элементов,

определяем их эквивалентные массы: $m_{\mathcal{E}(N)} = \frac{1}{3} \cdot 14 = 4,67$ (г / моль);

$$m_{\mathcal{E}(S)} = \frac{1}{2} \cdot 32,06 = 16,03$$
 (г / моль), $m_{\mathcal{E}(Cl)} = 1 \cdot 35,45 = 35,45$ (г / моль).

Пример 4. Вычислите эквивалентные массы H_2O , Al_2O_3 , KOH , $Ca(OH)_2$, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $Al_2(SO_4)_3$.

Решение: Понятие об эквивалентных массах распространяется и на химические соединения: оксиды, основания, кислоты и соли.

Эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс элемента, образовавшего оксид, и кислорода.

Например, эквивалентная масса воды H_2O равна сумме эквивалентных масс водорода и кислорода:

$$m_{\mathcal{E}(H_2O)} = m_{\mathcal{E}(H)} + m_{\mathcal{E}(O)} = 1 + 8 = 9 \text{ г / моль ,}$$

$$m_{\mathcal{E}(Al_2O_3)} = m_{\mathcal{E}(Al)} + m_{\mathcal{E}(O)} = \frac{27}{3} + 8 = 17 \text{ г / моль}$$

Эквивалентную массу оксида можно определить также по формуле:

$$m_{\mathcal{E}} = \frac{M}{B \cdot k},$$

где M — молярная масса оксида;

B — валентность элемента, образовавшего оксид;

k — число атомов элемента, образовавшего оксид, например:

$$m_{\text{Э}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ (г / моль)},$$

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18}{1 \cdot 2} = 9 \text{ (г / моль)}.$$

Эквивалентную массу основания находят делением его молярной массы на валентность металла, или, что то же самое, на кислотность основания, т.е. на число ионов OH^-

$m_{\text{Э}} \text{ основания} = M \text{ основания} / \text{кислотность основания}$, например, эквивалентная масса гидроксида калия равна его молярной массе:

$$m_{\text{Э}}(\text{KOH}) = \frac{M_{\text{KOH}}}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ (г/моль)}.$$

Эквивалентная масса гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна половине его молярной массы:

$$m_{\text{Э}}\text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ (г / моль)}.$$

Эквивалентную массу кислоты определяют как частное от деления ее молярной массы на основность кислоты:

$m_{\text{Э}} \text{ кислоты} = M \text{ кислоты} / \text{основность кислоты}$.

Под основностью кислоты понимают количество атомов водорода, замещающихся на металл в результате реакции. Поэтому эквивалентные массы одноосновных кислот (HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH) равны их молярным массам. Например:

$$m_{\text{Э}}(\text{HCl}) = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ (г/моль)}$$

Эквивалентные массы двухосновных или трехосновных кислот равны соответственно $1/2$ или $1/3$ их молярных масс.

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

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 3 = 98 / 3 = 32,7 \text{ г / моль}.$$

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

$m_{\text{Э}} \text{ соли} = M \text{ соли} / \text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}$.

Например, эквивалентная масса сульфата алюминия:

$$m_{\text{Э}Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{2 \cdot 3} = 57 \text{ (г / моль)}.$$

Пример 5. При окислении 0,253 г магния получено 0,420 г его оксида. Чему равна эквивалентная масса магния?

Решение: Найдем массу кислорода, вступившего в реакцию, по закону сохранения массы:

$$m(O_2) = m(MgO) - m(Mg) = 0,420 - 0,253 = 0,167 \text{ (г)}.$$

По закону эквивалентов рассчитаем эквивалентную массу магния, зная, что эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.

$$\frac{m_{(Mg)}}{m_{O_2}} = \frac{m_{\text{Э}}(Mg)}{m_{\text{Э}}(O_2)} ;$$

$$m_{\text{Э}}(Mg) = \frac{m_{(Mg)} \cdot m_{\text{Э}}(O_2)}{m_{(O_2)}} = \frac{0,253 \cdot 8}{0,167} = 12,15 \text{ (г / моль)}.$$

Пример 6. В хлориде серебра содержится 75,26 % серебра. Определить эквивалентную массу хлора, если известно, что эквивалентная масса серебра равна 108 г/моль.

Решение: Процентное содержание хлора в хлориде серебра составляет:

$$100 - 75,26 = 24,74 \%$$

Согласно закону эквивалентов:

$$\frac{\%Ag}{\%Cl} = \frac{m_{\text{Э}}(Ag)}{m_{\text{Э}}(Cl)} ;$$

$$m_{\text{Э}}(Cl) = \frac{\%Cl \cdot m_{\text{Э}}(Ag)}{\%Ag} = \frac{24,74 \cdot 108}{75,26} = 35,5 \text{ (г / моль)}.$$

Пример 7. На восстановление 7,09 г оксида металла требуется 2,24 л водорода, измеренного при нормальных условиях (н. у.). Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

Решение: Согласно закону эквивалентов:

$$\frac{m_{(MeO)}}{m_{(H_2)}} = \frac{m_{\text{Э}}(MeO)}{m_{\text{Э}}(H_2)} ;$$

$$\frac{m_{(MeO)}}{m_{\text{Э}}(MeO)} = \frac{V_0(H_2)}{V_{\text{Э}}(H_2)} ,$$

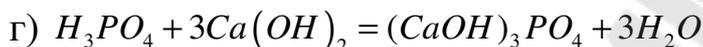
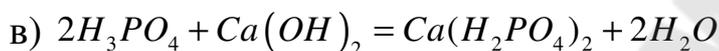
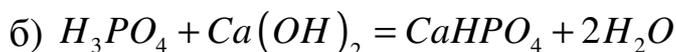
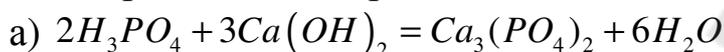
где $V_{\text{э}}(\text{H}_2)$ – эквивалентный объем водорода, равный при н. у. половине мольного объема, т. е. 11,2 л (для кислорода 5,6 л).

$$m_{\text{э}}(\text{MeO}) = \frac{m(\text{MeO}) \cdot V_{\text{э}}(\text{H}_2)}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ (г/моль)};$$

$$m_{\text{э}}(\text{Me}) = m_{\text{э}}(\text{MeO}) - m_{\text{э}}(\text{O}_2) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ (г/моль)}.$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить эквивалентные массы кислоты, основания и соли в следующих реакциях нейтрализации:



2. Простое вещество в количестве 28,5 г прореагировало с водородом с взрывом, при этом было получено 30 г нового сложного вещества. Определить эквивалентную массу элемента, соединившегося с водородом. *Ответ: 19 г/моль.*

3. При окислении 8,45 г металла образовалось 9,65 г оксида. Вычислить эквивалентные массы металла и его оксида. *Ответ: 56,2 г/моль; 64,2 г/моль.*

4. При восстановлении водородом 20,342 г оксида металла образовалось 4,504 г воды, эквивалентная масса которой 9,008 г/моль. Чем равны эквивалентные массы металла и его оксида? *Ответ: 32,68 г/моль; 40,68 г/моль.*

5. Окислением 1,4 г кадмия получили 1,6 г оксида. Вычислить эквивалентную массу кадмия и его оксида. *Ответ: 56 г/моль; 64 г/моль.*

6. Вычислить эквивалентную массу элемента, зная, что содержание кислорода в оксиде составляет 60 %. *Ответ: 5,33 г/моль.*

7. В одном оксиде азота содержится 36,35% кислорода, а в другом оксиде 69,55% кислорода. Вычислить эквивалентные массы азота в каждом из оксидов. Написать формулы оксидов азота. *Ответ: 14 г/моль; 3,5 г/моль.*

8. Некоторый металл образует два хлористых соединения с содержанием хлора 37,45% в первом хлориде и 54,51% во втором. Вычислить эквивалентные массы металла в каждом случае, приняв экви-

валентную массу хлора равной 35,5 г/моль. *Ответ: 59,29 г/моль; 29,63 г/моль.*

9. Оксид содержит 78,7% металла. Вычислить эквивалентные массы металла и его оксида. *Ответ: 29,56 г/моль; 37,56 г/моль.*

10. Хлорид металла содержит 44,76% хлора. Считая эквивалентную массу хлора равной 35,5 г/моль, определить эквивалентную массу металла. *Ответ: 43,81 г/моль.*

11. Эквивалентная масса элемента составляет 24,99 г/моль. Вычислить, сколько процентов водорода содержится в гидриде этого элемента. *Ответ: 3,85%.*

12. Эквивалентная масса некоторого металла равна 9. Сколько граммов этого металла нужно взять, чтобы при растворении его в кислоте выделилась 2,24 л. водорода (при н. у.) *Ответ: 1,8 г.*

13. Чему равен при н.у. эквивалентный объем водорода? Вычислите эквивалентную массу металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода (н.у.). *Ответ: 32,68 г/моль.*

14. Определите эквивалент и эквивалентную массу фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr .

15. 7 г железа вытесняют из кислоты 2,82 л водорода, измеренного при н.у. Какова валентность железа в образующемся соединении?

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Пример 1. Что такое квантовые числа? Какие значения они могут принимать?

Решение: Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n , l , m_l). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную ор-

биталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму. Формы облаков электронов аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона; число l (орбитальное) — момент количества движения (энергетический подуровень); число m_l (магнитное) – магнитный момент; m_s – спин. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ($m_s = \pm 1/2$) В табл.1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Таблица 1

Значение квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Главное квантовое число n	Значение l	Обозначение подуровней	Значение m_l	Число орбиталей на подуровне	Число орбиталей на уровне	Максимальное число электронов	
						на подуровне	на уровне
1	0	1s	0	1	1	2	2
2	0	2s	0	1	4	2	8
	1	2p	-1;0;+1	3		6	
3	0	3s	0	1	9	2	18
	1	3p	-1;0;+1	3		6	
	2	3d	-2; -1;0;+1; +2	5		10	
4	0	4s	0	1	16	2	32
	1	4p	-1;0;+1	3		6	
	2	4d	-2; -1;0;+1; +2	5		10	
	3	4f	-3; -2; -1;0;+1; +2; +3	7		14	

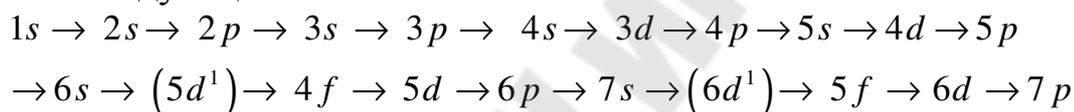
Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 22. Покажите распределение электронов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение: Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов nl^x , где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение – s, p, d, f), x – число электронов в данном подуровне.

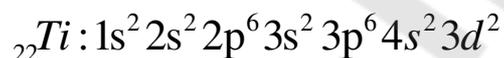
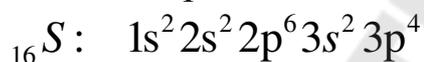
При этом следует учитывать, что электрон раньше занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией, т.е. меньшая сумма $n+l$ (I правило Клечковского).

Если у подуровней суммы $n+l$ одинаковы, то первым заполняется тот подуровень, у которого « n » меньше (II правило Клечковского).

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

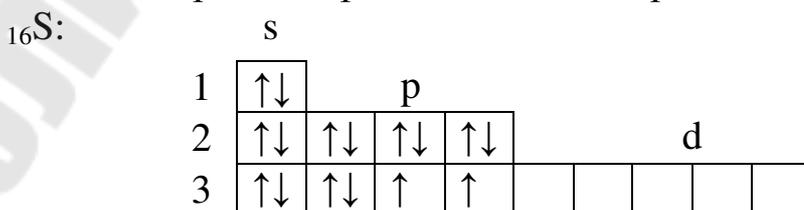


Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 16 (сера) и № 22 (титан) электронные формулы имеют вид:



Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО). Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника \square , а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Гунда).

Один из вариантов размещения электронов:



${}_{22}\text{Ti}$:

	s		p				d				
1	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑					
4	↑↓										

Пример 3. Какую валентность может проявлять атом иода ${}_{53}\text{I}$ в невозбужденном и возбужденных состояниях?

Решение: ${}_{53}\text{I} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$
 ($5s^2 5p^5$ - валентные электроны)

а) невозбужденное состояние, валентность = 1
 $5p$

${}_{53}\text{I}$

5s	↑↓	↑↓	↑
↑↓			

б) первое возбужденное состояние, валентность = 3

${}_{53}\text{I}^*$

5s	↑↓	↑	↑	↑				
↑↓								

в) второе возбужденное состояние, валентность = 5

${}_{53}\text{I}^{**}$

5s	↑	↑	↑	↑	↑			
↑↓								

г) третье возбужденное состояние, валентность = 7

${}_{53}\text{I}^{***}$

5s	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
↑								

Пример 4. Что такое электроотрицательность? Какая из связей в молекуле цианида калия (KCN) характеризуется большим процентом ионности?

Решение: Электроотрицательность (ЭО) характеризует способность атомов оттягивать от других атомов электроны при образовании химической связи. ЭО равна полусумме энергии ионизации и сродства к электрону. Обычно пользуются относительными значениями ЭО, т.е. отношениями ЭО данного элемента к ЭО лития, величину которого условно принимает за 1. Например, относительные ЭО фтора, кислорода, азота и калия равны соответственно 4,0; 3,5; 3,0; 0,8. Значения относительных ЭО сведены в таблицу (таблицу Полинга). Чем больше разница относительных ЭО соединяющихся атомов, тем большей ионностью обладает связь между ними. В цианиде калия две связи:

$$\text{K} - \text{C}: 2,5 - 0,8 = 1,3$$

$$\text{C} - \text{N}: 3,0 - 2,5 = 0,5$$

Значит, большим процентом ионности обладает связь К – С.

ЗАДАЧИ

1. Запишите, в какой последовательности заполняются электронами орбитали элемента радона Rn (порядковый номер 86). К какому семейству принадлежит данный элемент?

2. Почему при одинаковой конфигурации внешнего электронного уровня атомов азота и фосфора, кислорода и серы, фтора и хлора элементы этих пар различаются между собой по валентным возможностям?

3. Запишите, в какой последовательности заполняются электронами орбитали элемента фермия Fm (порядковый номер 100). К какому семейству принадлежит данный элемент?

4. Какая из двух связей в молекуле HOCl обладает наибольшей ионностью? Ответ подтвердите расчетом. (ЭО: H=2,1; O=3,5; Cl=3,0).

5. Какая из трех связей в роданиде калия KSCN обладает большей ионностью? Ответ подтвердите расчетом. (ЭО: K=0,8; C=2,5; N=3,0; S=2,5).

6. Какую валентность может проявлять атом сурьмы в невозбужденном и возбужденном состояниях?

7. Рассчитайте максимальное число электронов на s-, p-, d- и f-подуровнях.

8. Рассчитайте максимальное число электронов на 1, 2, 3 и 4 энергетических уровнях.

9. Какая из связей: $H-S$, $H-N$, $H-Ge$, $H-K$ обладает наибольшей ионностью, в сторону какого из атомов смещено связующее электронное облако? (ЭО: $H=2,1$; $K=0,8$; $N=3,0$; $Ge=1,8$; $S=2,5$).

10. Какие валентные состояния может проявлять атом селена в невозбужденном и возбужденном состояниях?

11. Почему сера и кислород, являясь электронными аналогами (s^2p^4) проявляют различные валентности: кислород – только 2, а сера – 2, 4, 6?

12. Какую валентность может проявлять атом хлора в невозбужденном и возбужденном состояниях?

13. Учитывая значение электроотрицательностей элементов, оцените, какая связь в ряду хлоридов элементов II периода наиболее и какая наименее полярна: $LiCl$, $BeCl_2$, CCl_4 , NCl_3 , OCl_2 , FCl . (ЭО: $Li=1,0$; $Be=1,5$; $C=2,5$; $N=3,0$; $O=3,5$; $F=4,0$; $Cl=3,0$).

14. Какая из трех связей в молекуле гремучей кислоты $HCNO$ обладает наибольшим процентом ионности? Ответ подтвердите расчетом. (ЭО: $H=2,1$; $C=2,5$; $N=3,0$; $O=3,5$)

15. Какую максимальную валентность может проявлять атом марганца?

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (термохимические расчёты)

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих 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 ΔU и на совершение работы A : $Q = \Delta U + A$

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 – это полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, 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 ΔU — 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 $A = p \cdot \Delta V$, где ΔV – изменение объема системы.

Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($P = const, T = const$) теплота:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V ;$$

$$\text{или: } Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$\text{или: } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1);$$

Сумму $U + pV$ – обозначим через H , тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величину H называют **энтальпией**. Таким образом, теплота при $P = const, T = const$ 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 ΔH (если единственным видом работы является работа расширения): $Q_p = \Delta H$.

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

Таблица 2

Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH_{298}^0
некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
C_2H_2	Г	+226,75	CO	Г	-110,52
CS_2	Г	+115,28	CH_3OH	Г	-201,17
NO	Г	+90,37	C_2H_5OH	Г	-235,31
C_6H_6	Г	+82,93	H_2O	Г	-241,83
C_2H_4	Г	+52,28	H_2O	Ж	-285,84
H_2S	Г	-20,15	NH_4Cl	К	-315,39
NH_3	Г	-46,19	CO_2	Г	-393,51
CH_4	Г	-74,85	Fe_2O_3	К	-822,10
C_2H_6	Г	-84,67	$Ca(OH)_2$	К	-986,50
HCl	Г	-92,31	Al_2O_3	К	-1669,80
N_2O	Г	-33,50	SiO_2	К	-910,90
SO_2	Г	-296,90	MgO	К	-601,80
			ZnO	К	-350,60

Теплоты химических процессов, протекающих при $p, T = const$, и $V, T = const$, называют тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических – энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH .

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

$$\Delta H_{x.p.} = \sum m_J \Delta H_{обр.}^{prod.} - \sum m_J \Delta H_{обр.}^{исх.}$$

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты. Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре происходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H ; с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая – с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропией.

Энтропия S , так же как внутренняя энергия U , энтальпия H , объем V и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S , U , H , V обладают аддитивными свойствами, т.е. при соприкосновении систем суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п., ведут к уменьшению энтропии.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение ΔS зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum m_i S_{prod}^0 - \sum m_i S_{исх}^0$$

Если $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

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 $p = const$ и $T = const$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \text{ или } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса.

Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса ΔG , которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum m_j \cdot \Delta G_{обр.}^{prod.} - \sum m_j \cdot \Delta G_{обр.}^{исх.}$$

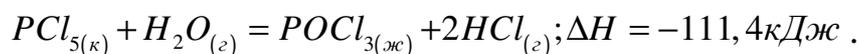
Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса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

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

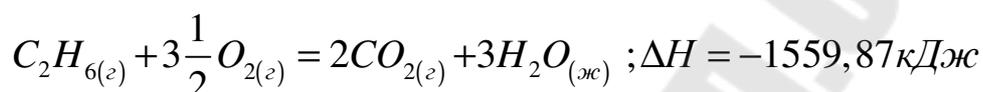
Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий $POCl_3$ и хлорид водорода. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение: Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния вещества: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние вещества очевидно.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:



Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования CO_2 и H_2O (см. табл. 2).

Решение: Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 K) и $1,013 \cdot 10^5$ Па, и обозначают через ΔH^0_{298} . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH .

На основании следствия из закона Гесса:

$$\Delta H = (2\Delta H_{CO_2} + 3\Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{C_2H_6} + 3,5\Delta H_{O_2})$$

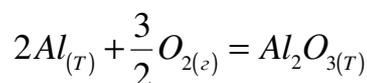
Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю:

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_2H_6} &= 2\Delta H_{CO_2} + 3\Delta H_{H_2O} - \Delta H \\ \Delta H_{C_2H_6} &= 2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,84) + 1559,87 = -84,67 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{C_2H_6(z)} = -84,67 \text{ кДж / моль}$$

Пример 3. При образовании 11 г Al_2O_3 из простых веществ выделяется 180,08 кДж теплоты. Рассчитать стандартную энтальпию образования оксида алюминия. Написать термохимическое уравнение реакции образования Al_2O_3 .

Решение: Составим уравнение реакции таким образом, чтобы в результате получился 1 моль Al_2O_3 :



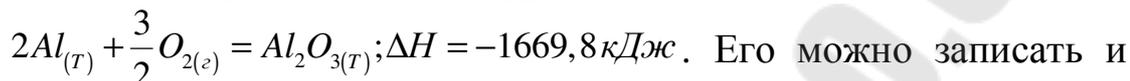
Находим количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля Al_2O_3 , т.е. 102 г, из пропорции:

$$112 \text{ г } Al_2O_3 - 180,08 \text{ кДж}$$

$$102 \text{ г } Al_2O_3 - X \text{ кДж}$$

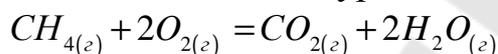
$$X = 1669,8 \text{ кДж}$$

Следовательно, $\Delta H_{Al_2O_3} = -1669,8$ кДж/моль, (знак “-”, т.к. теплота выделяется). Термохимическое уравнение:



так: $4Al_{(T)} + 3O_{2(z)} = 2Al_2O_{3(m)}; \Delta H = -3339,6 \text{ кДж}.$

Пример 4. Горение метана идет по уравнению



Вычислить тепловой эффект реакции по стандартным энтальпиям образования участвующих в ней веществ и найти, сколько теплоты выделится при сжигании 1 м^3 метана.

Решение: Вычислим тепловой эффект реакции по стандартным энтальпиям образования: $\Delta H = (\Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{CH_4} + 2\Delta H_{O_2})$

$$\Delta H = (-393,51) + 2 \cdot (-241,83) - (-74,85) = -802,32 \text{ кДж}$$

1 моль метана (и любого газа при н.у.) занимает $V_m = 22,4 \text{ л / моль}$

Находим количество теплоты, которое выделяется при сжигании 1 м^3 метана ($1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ л}$), из пропорции:

$$22,4 \text{ л } CH_4 - (-802,32) \text{ кДж}$$

$$1000 \text{ л } CH_4 - X \text{ кДж}$$

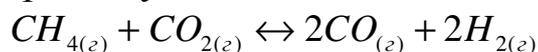
$$X = -35817,85 \text{ кДж}$$

Пример 5. В каком состоянии энтропия 1 моля вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение: Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут лишь находиться в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моля газа гораздо больше, чем объем 1 моля кристаллического вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия

1 моля паров вещества больше энтропии 1 моля его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 6. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Решение: Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG_{298}^0 прямой реакции. Значения ΔG_{298}^0 соответствующих веществ приведены в табл.3. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим ΔG процесса:

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

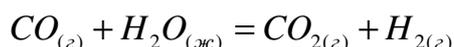
То, что $\Delta G_{298}^0 > 0$ указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T=298 \text{ К}$.

Таблица 3

Стандартная энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCO ₃	К	-1138,8	H ₂ O	Г	-228,59
Al ₂ O ₃	К	-1582,0	PbO ₂	К	-219,0
CaCO ₃	К	-1128,75	NiO	К	-211,6
Fe ₃ O ₄	К	-1014,2	H ₂ O ₂	Ж	-207,9
BeCO ₃	К	-944,75	PbO	К	-189,1
TiO ₂	К	-888,6	CO	Г	-137,27
Fe ₂ O ₃	К	-740,3	CuO	К	-129,9
CaO	К	-604,2	HCl	Г	-95,2
BeO	К	-581,61	CH ₄	Г	-50,79
BaO	К	-528,4	NO ₂	Г	+51,84
CO ₂	Г	-394,38	NO	Г	+86,69
NaCl	К	-384,03	C ₂ H ₄	Г	+68,1
ZnO	К	-318,2	N ₂ O ₄	Г	+98,4
FeO	К	-244,3	C ₂ H ₂	Г	+209,20
H ₂ O	Ж	-237,19	NaF	К	-570,3

Пример 7. На основании стандартных теплот образования (табл.2) и абсолютных стандартных энтропий веществ (табл. 4) вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Решение: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$$\Delta H_{X.P.}^0 = \sum m_i \Delta H_{ПРОД}^0 - \sum m_j \Delta H_{ИСХ}^0; \quad (1)$$

$$\Delta S_{X.P.}^0 = \sum m_j \Delta S_{ПРОД}^0 - \sum m_j \Delta S_{ИСХ}^0; \quad (2)$$

$$\Delta H_{X.P.}^0 = (-393,5 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,86 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta S_{X.P.}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 \text{ (Дж / К)} =$$

$$= 0,07639 \text{ (кДж / К)};$$

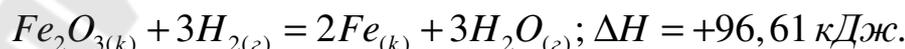
$$\Delta G^0 = +2,86 - 298 \cdot 0,07639 = -19,9 \text{ (кДж)}$$

Таблица 4

Абсолютные стандартные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
C	Алмаз	2,44	H ₂ O	Г	188,72
C	Графит	5,69	N ₂	Г	191,49
Fe	К	27,2	NH ₃	Г	192,50
Ti	К	30,7	CO	Г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	Г	200,82
TiO ₂	К	50,3	O ₂	Г	205,03
FeO	К	54,0	H ₂ S	Г	205,64
H ₂ O	Ж	69,94	NO	Г	210,20
Fe ₂ O ₃	К	89,96	CO ₂	Г	213,65
NH ₄ Cl	К	94,5	C ₂ H ₄	Г	219,45
CH ₃ OH	Ж	126,8	Cl ₂	Г	222,95
H ₂	Г	130,59	NO ₂	Г	240,46
Fe ₃ O ₄	К	146,4	PCl ₃	Г	311,66
CH ₄	Г	186,19	PCl ₅	Г	352,71
HCl	Г	186,68			

Пример 8. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж}$? При какой температуре начнется восстановление Fe₂O₃?

Решение: Вычисляем ΔG_{298}^0 реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1378} = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5\text{К}$ начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

ЗАДАЧИ

1. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена C_2H_4 и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. *Ответ: -45,76 кДж.*

2. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия? *Ответ: -452,37 кДж.*

3. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? *Ответ: -78,97 кДж.*

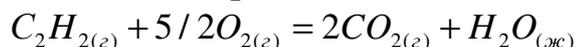
4. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением: $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})} + 7,5\text{O}_{2(\text{г})} = 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H = ?$ Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж/моль. *Ответ: -3052,65 кДж.*

5. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моля этана $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ: -63742,86 кДж.*

6. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж тепла и получилось 16 г SO₂. Вычислить стандартную энтальпию образования диоксида серы SO₂. *Ответ: -293,9 кДж/моль.*

7. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать стандартную энтальпию образования сульфида железа FeS. *Ответ: -100,5 кДж/моль.*

8. Реакция горения ацетиленовидного газа идет по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. *Ответ: -1235,15 кДж; -216,15 Дж/К.*

9. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(k)}$. Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно? *Ответ: -92,08 кДж.*

10. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции: $4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} = 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ: -957,77 кДж.*

11. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению: $Fe_2O_{3(k)} + 3H_{2(g)} = 2Fe_{(k)} + 3H_2O_{(g)}$. *Ответ: +96,61 кДж; 138,7 Дж/К; 55,28 кДж.*

12. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции: $CO_{(g)} + 3H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ: -142,16 кДж.*

13. Рассчитать значение ΔG_{298}^0 реакции: и установить, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях: $Pb_{(k)} + CuO_{(k)} = PbO_{(k)} + Cu_{(k)}$ *Ответ: -59,2 кДж.*

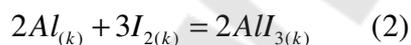
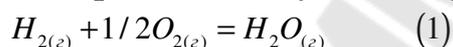
14. Рассчитать значение ΔG_{298}^0 реакции: и установить, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях: $8Al_{(k)} + 3Fe_3O_{4(k)} = 9Fe_{(k)} + 4Al_2O_{3(k)}$ *Ответ: -3285,4 кДж.*

15. Пользуясь справочными таблицами, рассчитать значение ΔG_{298}^0 реакции: $NiO_{(k)} + Pb_{(k)} = Ni_{(k)} + PbO_{(k)}$ и установить, может ли

она протекать самопроизвольно при стандартных условиях (25 °С).
Ответ: +22,5 кДж.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p,T} < 0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так, $\Delta G_{298H_2O_{(г)}}^0 = -228,59 \text{ кДж / моль}$, а $\Delta G_{298Al_{3(к)}}^0 = -313,8 \text{ кДж / моль}$ и, следовательно, при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платины для первой и воды для второй). Катализатор как бы снимает кинетический "тормоз", и тогда проявляется термодинамическая природа вещества.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **законом действующих масс**: при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, для реакции $mA + nB \rightarrow pC$

$$v = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

где K – константа скорости реакции (удельная скорость). Она равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

$$K = v, \text{ при } C_A = C_B = 1 \text{ моль / л.}$$

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2SO_{3(g)}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение: Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[SO_2] = a$, $[O_2] = b$, $[SO_3] = c$. Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакции до изменения объема:

$$v_{np} = K \cdot a^2 \cdot b, \quad v_{обр} = K \cdot c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза, а после уменьшения давления концентрация понижается:

$[SO_2] = 3a$, $[O_2] = 3b$, $[SO_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакции:

$$v'_{np} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; \quad v'_{обр} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \quad \frac{v'_{обр}}{v_{обр}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 , т.е. вправо.

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение: Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**: при неизменной концентрации скорость большинства химических реакций увеличивается в 2...4 раза при повышении температуры на каждые 10°C.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\tau_{t_2}} = \frac{1}{\tau_{t_1}} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

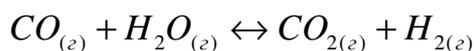
где τ_{t_1} и τ_{t_2} – продолжительность реакций при температурах t_1 и t_2 (с, мин); γ – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{70-30}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^4 = 16 \cdot v_{t_1}$$

Следовательно, скорость реакции v_{t_2} при температуре 70 °С больше скорости реакции v_{t_1} при температуре 30 °С в 16 раз.

Пример. 3

Константа равновесия гомогенной системы



при 850 °С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[CO]_{исх} = 3 \text{ моль / л}$, $[H_2O]_{исх} = 2 \text{ моль / л}$.

Решение: При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$\begin{aligned} v_{пр} &= K_1[CO][H_2O] \\ v_{обр} &= K_2[CO_2][H_2] \\ K_p &= \frac{K_1}{K_2} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \end{aligned}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[CO_2] = x \text{ моль / л}$. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также $X \text{ моль / л}$. По столько же молей ($X \text{ моль / л}$) CO и H_2O расходуется для образования по X молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ

$$\begin{aligned} [CO_2]_p &= [H_2]_p = X \text{ моль / л} \\ [CO]_p &= [CO]_{исх} - [CO]_{изр} = (3 - X) \text{ моль / л} \\ [H_2O]_p &= [H_2O]_{исх} - [H_2O]_{изр} = (2 - X) \text{ моль / л} \end{aligned}$$

Зная константу равновесия, находим значение X , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{X^2}{(3 - X)(2 - X)} \\ X^2 &= 6 - 2X - 3X + X^2, \quad 5X = 6, \quad X = 1,2 \text{ моль / л} \end{aligned}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

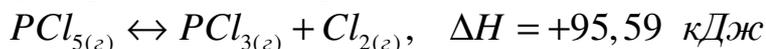
$$[CO_2]_p = 1,2 \text{ моль / л}$$

$$[H_2]_p = 1,2 \text{ моль / л}$$

$$[CO]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль / л}$$

$$[H_2O]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль / л}$$

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



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

Решение: Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

В соответствии с принципом Ле Шателье:

1) при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции;

2) при повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления системы (в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ) и наоборот;

3) при повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермического процесса ($\Delta H > 0$), а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

а) так как реакция разложения эндотермическая (идет с поглощением тепла и $\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение 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 PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

ЗАДАЧИ

1. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции — образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

2. В гомогенной системе $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[CO] = 0,2 \text{ моль/л}$; $[Cl_2] = 0,3 \text{ моль/л}$; $[COCl_2] = 1,2 \text{ моль/л}$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и CO. *Ответ: 20; 1,4 моль/л; 1,5 моль/л.*

3. Вычислить, как изменится скорость химической реакции: $A_{(г)} + 3B_{(г)} \rightarrow 2C_{(г)}$, если уменьшить концентрации исходных веществ в 3 раза? *Ответ: в 81 раз.*

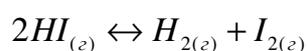
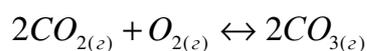
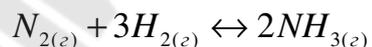
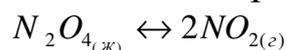
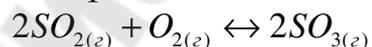
4. Как изменится скорость реакции: $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$, протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 4 раза? Ответ подтвердите расчетом. *Ответ: в 64 раза.*

5. В реакции $A_{(г)} + 3B_{(г)} \rightarrow 2C_{(г)}$ начальная концентрация вещества А была 0,5 моль/л. Через некоторое время концентрация вещества С стала равной 0,2 моль/л, а вещества В – 0,1 моль/л. Определить начальную концентрацию вещества В, конечную концентрацию вещества А и начальную скорость реакции. Константа скорости реакции равна 1 моль/(л·с). *Ответ: 0,4 моль/л; 0,032 моль/(л·с).*

6. Как изменится скорость реакции: а) при повышении температуры на 40 °С; б) при понижении температуры на 30 °С? Температурный коэффициент реакции равен 3. *Ответ: в 81 раз; в 27 раз.*

7. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_2 \leftrightarrow O_2 + 2NO$ установилось при: $[NO_2] = 0,06 \text{ моль/л}$; $[NO] = 0,24 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,12 \text{ моль/л}$. Найти константу равновесия для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота. *Ответ: 1,9; 0,3 моль/л.*

8. Для каких из указанных реакций уменьшение объема вызовет нарушение равновесия? Указать направление смещения равновесия.



9. При 100°С некоторая реакция заканчивается за 243 минуты. Принимая температурный коэффициент реакции равным 3, расчи-

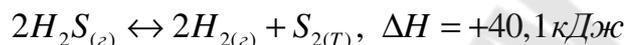
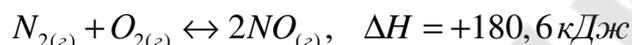
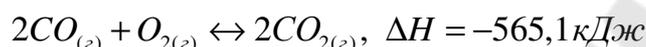
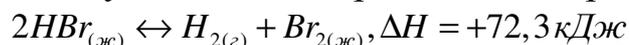
тайте, сколько минут понадобится для окончания этой реакции при 150°C. *Ответ: 1 минута.*

10. Температурный коэффициент реакции равен 2. При какой температуре следует проводить эту реакцию, чтобы скорость реакции, идущей при 60°C, уменьшить в 8 раз? *Ответ: при 30°C.*

11. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции при понижении температуры на 100°C, если температурный коэффициент равен 2. *Ответ: в 1024 раза.*

12. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{(г)} + O_{2(г)}$ установилось при: $[NO_2] = 0,12 \text{ моль / л}$; $[NO] = 0,48 \text{ моль / л}$; $[O_2] = 0,24 \text{ моль / л}$. Найдите константу равновесия для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота. *Ответ: 3,84; 0,6 моль/л.*

13. Куда сместится равновесие в реакциях:



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

14. Как будет влиять увеличение температуры, давления и концентрации исходных продуктов на состояния равновесия следующих реакций:



15. При разложении карбоната кальция в замкнутом сосуде устанавливается равновесие: $CaCO_{3(т)} \leftrightarrow CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$. Как следует изменить условия проведения этой реакции, чтобы при той же температуре довести её до конца?

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

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

Пример 1. Вычислите: а) процентную ($C\%$); б) молярную (C_M); в) эквивалентную (C_n); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность (ρ) его $1,031\text{ г/см}^3$. Чему равен титр T этого раствора?

Решение: а) Массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см^3 воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18+282=300$ г и, следовательно:

в 300 г раствора – 18 г кислоты
в 100 г раствора – x г кислоты

$$x = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\text{ г} \quad \text{или } 6\%$$

б) молярная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

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

$$V_{p-pa} = \frac{m_{p-pa}}{\rho} = \frac{300\text{ г}}{1,031\text{ г/см}^3} = 290,98\text{ см}^3 = 0,29098\text{ дм}^3 = 0,29098\text{ л}$$

$$C_M = \frac{18}{98 \cdot 0,29098} = 0,63\text{ М}$$

в) эквивалентная концентрация, или нормальность, показывает число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$$C_n = \frac{m}{m_y \cdot V}$$

Так как эквивалентная масса:

$$m_{\text{э}}(H_3PO_4) = \frac{M}{3} = \frac{98}{3} = 32,66 \text{ г / моль}$$

то

$$C_n = \frac{18}{32,66 \cdot 0,29098} = 1,89 \text{ н.}$$

г) молярная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

$$C_m = \frac{18 \cdot 1000}{98 \cdot 282} = 0,65 \text{ моль / кг}$$

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора.

$$T = \frac{18}{290,98} = 0,06186 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу $m_{\text{э}}$, растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = \frac{C_n \cdot m_{\text{э}}}{1000}$$

Пример 2. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение: 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, т.е.:

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

Тогда $50 \cdot C_{H_1} = 25 \cdot 0,5$ откуда, $C_{H_1} = 25 \cdot \frac{0,5}{50} = 0,25 \text{ н.}$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/см³) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение: Масса одного литра 10%-ного раствора КОН 1092 г:

$$m_1 = V \cdot \rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,092 \text{ г / см}^3 = 1092 \text{ г}$$

Находим массу КОН в данном растворе:

$$m_1 = \frac{C\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{10\% \cdot 1092 \text{ г}}{100\%} = 109,2 \text{ г}$$

Масса 0,5 л 5%-ного раствора:

$$m_2 = V \cdot \rho = 500 \text{ см}^3 \cdot 1,045 \text{ г / см}^3 = 522,5 \text{ г}$$

$$m_2 = \frac{C\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{5\% \cdot 522,5 \text{ г}}{100\%} = 26,125 \text{ г}$$

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325 \text{ г}$. Отсюда молярность этого раствора:

$$C_M = \frac{135,325}{56,1 \cdot 2} = 1,2 \text{ М}$$

Пример 4. К 100 г 20%-ного раствора соли добавили 50 г 32%-ного раствора соли. Вычислить массовую долю (процентную концентрацию) растворенного вещества в полученном растворе.

Решение: $C\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$

Находим массу соли в каждом из растворов:

$$m_1 = \frac{C\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{20\% \cdot 100 \text{ г}}{100\%} = 20 \text{ г}$$

$$m_2 = \frac{C\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{32\% \cdot 50 \text{ г}}{100\%} = 16 \text{ г}$$

Находим процентную концентрацию полученного раствора:

$$C\% = \frac{20 + 16}{100 + 50} \cdot 100\% = 24\%$$

Пример 5. Какова молярная доля серной кислоты в растворе, содержащем 196 г H_2SO_4 и 900 г воды.

Решение: Молярная доля компонента раствора равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов раствора.

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{196/98}{196/98 + 900/18} = 0,038$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью $1,178 \text{ г/см}^3$. *Ответ: 2,1 М; 4,2 н.*

2. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$. *Ответ: 3,7 н.; 4,17 м.*

3. Вычислите молярную, эквивалентную и молярную концентрации 16%-ного раствора хлорида алюминия плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$. *Ответ: 1,38 М; 4,14 н.; 1,43 м.*

4. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ? *Ответ: 0,023 н.; $1,127 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.*

5. К 500 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho=1,07 \text{ г/см}^3$) добавили 200 мл 20%-ного её раствора ($\rho=1,07 \text{ г/см}^3$). Вычислите процентную концентрацию конечного раствора. *Ответ: 13%.*

6. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 г 40%-ного раствора NaCl . Чему равна процентная концентрация полученного раствора? *Ответ: 32,5%.*

7. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация полученного раствора. *Ответ: 45,72%.*

8. Рассчитайте молярную, нормальную концентрацию и титр 10%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho=1,07 \text{ г/см}^3$). *Ответ: 1,1 М; 2,19 н.; $0,107 \text{ г/см}^3$.*

9. Какое количество нитрата натрия NaNO_3 необходимо взять для приготовления 300 мл 0,2 М раствора? *Ответ: 5,1 г.*

10. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора? *Ответ: 16,7%.*

11. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна процентная концентрация оставшегося раствора? *Ответ: 84 %.*

12. Какова молярная доля тетрахлорида углерода CCl_4 в растворе, содержащем 308 г CCl_4 и 416 г дихлорэтана $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$? *Ответ: 0,323.*

13. Определить молярную и нормальную концентрации, а также титр раствора, содержащего 21 г фторида калия KF в 600 мл водного раствора. *Ответ: 0,6 М; 0,6 н.; 0,035 г/мл.*

14. Выразить в процентах концентрацию раствора, содержащего в 460 г воды 45 г сульфата меди CuSO_4 . Какова моляльность этого раствора? *Ответ: 8,91%; 0,61м.*

15. К 200 г 10%-ного раствора KNO_3 добавили 10 г кристаллического KNO_3 . Какова процентная концентрация полученного раствора. *Ответ: 14,29%.*

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Пример 1. Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Решение: По II закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора (Δt) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением:

$$\Delta t = K \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad (1),$$

где K – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа (для воды они соответственно равны $1,86$ и $0,52^\circ\text{C}$); m_2 и M_2 – соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса; m_1 – масса растворителя.

В 2%-ном водном растворе содержится 2 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ на 100 г раствора, значит масса растворителя (воды) будет 98 г.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора глюкозы находим из формулы (1):

$$\Delta t_{\text{кр}} = 1,86 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21(^\circ\text{C}).$$

Вода кристаллизуется при 0°C , следовательно, температура кристаллизации раствора:

$$\Delta t_{\text{кр}} = t_{\text{кр.р-ля}} - t_{\text{кр.р-ра}};$$

$$t_{\text{кр.р-ра}} = t_{\text{кр.р-ля}} - \Delta t_{\text{кр}} = 0 - 0,21 = -0,21^\circ\text{C}$$

Из формулы (1) находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,06(^\circ\text{C})$$

Вода кипит при 100°C , следовательно, температура кипения этого раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}};$$

$$t_{\text{кип.р-ра}} = t_{\text{кип.р-ля}} + \Delta t_{\text{кип}} = 100 + 0,06 = 100,06 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Пример 2. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,529^\circ\text{C}$. Температура кипения сероуглерода $46,3^\circ\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

Решение: Повышение температуры кипения:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}} = 46,529 - 46,3 = 0,229 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Молярная масса бензойной кислоты 122 г/моль. Из формулы (1) находим эбуллиоскопическую константу:

$$K_{\text{эб}} = \frac{\Delta t \cdot M_2 \cdot m_1}{m_2 \cdot 1000} = \frac{0,229 \cdot 122 \cdot 100}{1,22 \cdot 1000} = 2,29 (^\circ\text{C}).$$

Пример 3. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Вычислить молярную массу глицерина.

Решение: Температура кристаллизации чистой воды 0°C , следовательно, понижение температуры кристаллизации:

$$\Delta t_{\text{кр}} = t_{\text{кр.р-ля}} - t_{\text{кр.р-ра}} = 0 - (-0,279) = 0,279 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Из формулы (1) находим молярную массу глицерина:

$$M_2 = \frac{K_{\text{кр}} \cdot 1000 \cdot m_2}{\Delta t \cdot m_1} = \frac{1,86 \cdot 1000 \cdot 11,04}{0,279 \cdot 800} = 92 (\text{г / моль}).$$

Пример 4. Вычислить осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 4,5 г ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при 25°C .

Решение: Согласно осмотическому закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T \quad (2),$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа или атм;

C_M – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ или $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – температура, К;

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

где m – масса растворенного вещества, г; M – его молярная масса, г/моль; V – объем раствора, л. Из уравнения (2):

$$P_{осм} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{4,5}{58 \cdot 0,1} \cdot 0,082 \cdot 298 = 18,96 \text{ (атм)}$$

Пример 5. Давление пара раствора 27 г неэлектролита в 108 г воды при 75°C равно 270,1 мм рт.ст. Вычислить молярную массу неэлектролита. Давление пара воды при 75°C равно 289,1 мм рт.ст.

Решение: Согласно 1 закону Рауля:

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 \cdot N_2 = \frac{P_0 \cdot n_2}{n_1 + n_2},$$

где ΔP – понижение давления пара растворителя над раствором;

P_0 – давление пара над чистым растворителем;

P – давление пара над раствором, мм рт.ст. или кПа;

N_2 – молярная доля растворенного вещества;

n_1 – количество молей растворителя;

n_2 – количество молей растворенного вещества.

Для приближенных расчетов используем формулу:

$$\Delta P \approx P_0 \frac{n_2}{n_1} = P_0 \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1} = P_0 \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1 \cdot M_2}.$$

Рассчитаем $\Delta P = P_0 - P = 289,1 - 270,1 = 19$ (мм рт.ст.)

Из 1 закона Рауля:

$$M_2 = \frac{P_0 \cdot m_2 \cdot M_1}{\Delta P \cdot m_1} = \frac{289,1 \cdot 27 \cdot 18}{19 \cdot 108} = 68 \text{ (г / моль)}.$$

ЗАДАЧИ

1. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296°C. Температура кристаллизации бензола 5,5°C. Криоскопическая константа 5,1°C. Вычислите молярную массу растворенного вещества. *Ответ: 128 г/моль.*

2. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86°C. *Ответ: -1,03°C.*

3. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, кипит при 80,714°C. Температура кипения бензола 80,2°C. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола. *Ответ: 2,57°C.*

4. Вычислите молярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,279^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}\text{C}$. *Ответ: 60 г/моль.*

5. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^{\circ}\text{C}$, эбуллиоскопическая константа его $2,57^{\circ}\text{C}$. *Ответ: 81,26 $^{\circ}\text{C}$.*

6. Раствор, содержащий 25,65г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^{\circ}\text{C}$. Вычислите молярную массу растворённого вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}\text{C}$. *Ответ: 342 г/моль.*

7. Какую массу анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^{\circ}\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира $2,12^{\circ}\text{C}$. *Ответ: 1,16 г.*

8. Сколько граммов мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на $0,26^{\circ}\text{C}$? Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^{\circ}$. *Ответ: 7,5 г.*

9. Определить молярную массу анилина, зная, что при 30°C давление пара раствора, содержащего 3,09 г анилина в 370 г эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ равно 643,6 мм рт.ст., а давление пара чистого эфира при той же температуре равно 647,9 мм рт.ст. *Ответ: 93 г/моль.*

10. Осмотическое давление раствора, содержащего 3 г сахара в 250 мл раствора, равно 0,82 атм при 12°C . Определить молярную массу сахара. *Ответ: 342 г/моль.*

11. Вычислить температуру кипения раствора, содержащего 100 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 750 г воды. *Ответ: 100,20 $^{\circ}\text{C}$.*

12. Вычислить осмотическое давление раствора, в 1,2 л которого содержится 20,5 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 22°C . *Ответ: 1,2 атм.*

13. Вычислить осмотическое давление 0,25 молярного раствора сахара при 38°C . *Ответ: 6,38 атм.*

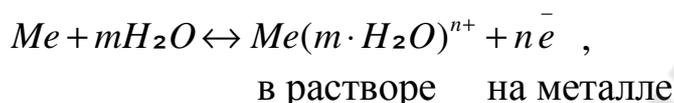
14. Давление пара воды при 25°C составляет 23,76 мм.рт.ст. Вычислить для той же температуры давление пара раствора, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. *Ответ: 23,17 мм.рт.ст.*

15. Вычислить осмотическое давление раствора при 17°C , если литр его содержит 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. *Ответ: 4,8 атм.*

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент – это система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается равновесие:



где n – число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл-жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала – электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях — так называемые стандартные электродные потенциалы (E°).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25 °С условно принимается равным нулю ($E^\circ = 0$; $\Delta G^\circ = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E°), получаем так называемый ряд напряжений (таблица 5).

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E° , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем

меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^\circ < 0$, так как

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы (E°) некоторых металлов
(ряд напряжений)

Электрод	$E^\circ, \text{В}$	Электрод	$E^\circ, \text{В}$
Li^+/Li	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,924	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,127
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Na^+/Na	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Al^{3+}/Al	-1,70	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,603	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Zr^{4+}/Zr	-1,58	Cu^+/Cu	+0,52
Mn^{2+}/Mn	-1,18	Ag^+/Ag	+0,80
V^{2+}/V	-1,18	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Au^{3+}/Au	+1,50
Cr^{3+}/Cr	-0,74	Au^+/Au	+1,70
Fe^{2+}/Fe	-0,44		

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 5). Изменится ли это соотношение, если изменить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциал кобальта – в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение: Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C$$

где E° – стандартный электродный потенциал, В;

n – число электронов, принимающих участие в процессе;

C – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

E° для никеля и кобальта соответственно равны $-0,25$ В и $-0,277$ В.

Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В.}$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В.}$$

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

Пример 2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен $-2,41$ В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

Решение: Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C ;$$

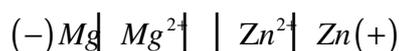
$$-0,04 = 0,0295 \cdot \lg C ;$$

$$\lg C = -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559$$

$$C_{Mg^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

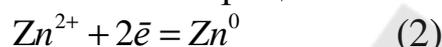
Решение: Схема данного гальванического элемента



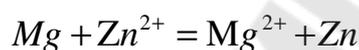
Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого -0,763 В – катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:

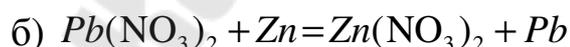


Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$ЭДС = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} - E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 (В)$$

Пример 4. Увеличится или уменьшится масса цинковой пластины, опущенной в растворы следующих солей: $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$.

Решение: а) $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$



Из ряда напряжений следует, что каждый металл (не разлагающий воду) способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят после него в ряду напряжений, т.е. имеют большую алгебраическую величину E° . Следует также иметь в виду, что водород вытесняют из растворов кислот (кроме HNO_3) только те металлы, которые имеют отрицательное значение E° , т.е. стоят до водорода в ряду напряжений.

В реакциях а) и б) часть цинка переходит в раствор (в виде растворимых солей $ZnSO_4$ и $Zn(NO_3)_2$), а на пластине выделяются экви-

молярные количества Cu и Pb, вытесненные цинком из растворов их солей. Молярные массы: $Zn = 64,5 \text{ г / моль}$; $Cu = 63,5 \text{ г / моль}$; $Pb = 207,1 \text{ г / моль}$.

а) $64,5 > 63,5$ – масса пластинки уменьшится; б) $64,5 < 207,1$ – масса пластинки увеличится. Реакции в) и г) не протекают, поэтому масса пластинки не изменится.

ЗАДАЧИ

1. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является анодом, а в другом – катодом. Выразите электронными уравнениями процессы, происходящие при работе этих элементов. Вычислите ЭДС этих элементов, если электроды погружены в 0,001 М растворы своих солей.

2. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса стальной пластинки (Fe) при взаимодействии её с растворами: $CuSO_4$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$. Составьте ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

3. Потенциал серебряного электрода в растворе составил 85,5 % от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (в моль/л)? *Ответ: 0,01 моль/л.*

4. Составьте два гальванических элемента, в одном из которых медь была бы анодом, а в другом – катодом. Рассчитать ЭДС в образованных гальванических элементах в стандартных условиях.

5. Вычислить электродный потенциал цинка, погруженного в раствор $ZnSO_4$ с концентрацией ионов Zn^{2+} равной: а) 0,1 моль/л, б) 0,01 моль/л; в) 0,001 моль/л. *Ответ: -0,792 В; -0,822 В; -0,852 В.*

6. Увеличится или уменьшится масса алюминиевой пластинки при взаимодействии: а) с раствором $CrCl_3$, б) с раствором $ZnSO_4$, в) с раствором KCl . Ответ подтвердите расчетом.

7. Увеличится или уменьшится масса никелевой пластины, опущенной в растворы следующих солей: а) $CuSO_4$, б) $Pb(NO_3)_2$, в) $Al_2(SO_4)_3$, г) $BaSO_4$? Ответ подтвердите расчетом.

8. Вычислить ЭДС и определить направление движения электронов во внешней цепи гальванических элементов, составленных из следующих электродов: а) Fe/Fe^{2+} (1 моль/л) и Ag^+ (0,01 моль/л)/ Ag ; б) Fe/Fe^{2+} (0,1 моль/л) и Ag^+ (0,01 моль/л)/ Ag . *Ответ: 1,122 В; 1,152 В.*

9. Рассчитать ЭДС электрохимической цепи, образованной электродами из одного и того же металла, погруженных в растворы своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л и 0,00001 моль/л: а) Pt^{2+} ; б) Fe^{2+} . *Ответ: 0,148 В; 0,148 В.*

10. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0,01 М раствор соли NiCl_2 и золотого электрода, погруженного в 0,0001 М раствор AuCl_3 . *Ответ: 1,73 В.*

11. Назвать три металла, которые могут быть использованы в качестве анода гальванического элемента, катодом которого является свинец. Составить схемы этих элементов и указать процессы, происходящие при их работе. Рассчитать ЭДС в стандартных условиях.

12. Электродами гальванического элемента являются две серебряные пластинки, одна из которых погружена в 1М раствор нитрата серебра, а другая – в 0,0001М раствор той же соли. В каком направлении перемещаются электроны при его работе? Рассчитать ЭДС этого гальванического элемента. *Ответ: 0,236 В.*

13. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо играло бы роль анода, а в другом – катода. Написать электронные уравнения процессов, происходящих на электродах и рассчитать ЭДС этих элементов при условии, что металлы погружены в 0,001 М растворы их солей.

14. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил -1,238 В. Вычислить концентрацию ионов Mn^{2+} в моль/л. *Ответ: 0,01 моль/л.*

15. Гальванический элемент состоит из оловянного электрода, погруженного в 0,1 М раствор SnCl_2 и свинцового электрода, погруженного в 0,0001М раствор PbCl_2 . Какой электрод будет анодом, а какой – катодом? Составьте схему и рассчитайте ЭДС этого элемента. *Ответ: 0,079 В.*

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, называется электролизом.

Пример 1. Какие процессы протекают на электродах при электролизе растворов солей:

- а) с нерастворимыми (инертными) электродами;
- б) с растворимым анодом.

Написать процессы на электродах при электролизе раствора NiSO_4 с нерастворимыми (графитовыми) электродами и растворимым анодом (из Ni).

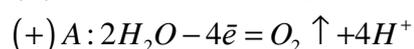
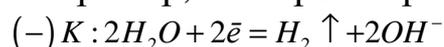
Решение: Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита молекул воды, которые также участвуют в процессах, протекающих на электродах. Необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. На аноде из анионов электролитов в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^- , кроме F^-).

2. Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д., а также F^-) не окисляются – вместо них окисляются молекулы воды.

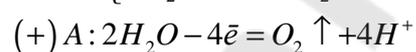
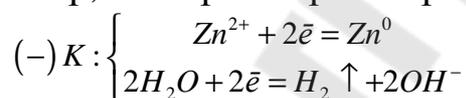
3. Катионы активных металлов (Li...Al) на катоде не восстанавливаются – вместо них восстанавливаются молекулы воды.

Например, электролиз раствора NaNO_3 протекает по схеме:



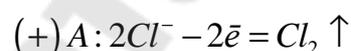
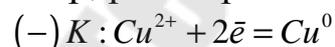
4. Катионы металлов средней активности (Mn...Pb) восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Например, электролиз раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:



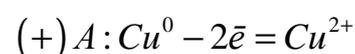
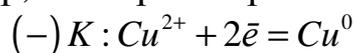
5. Катионы неактивных металлов, имеющих положительные значения электродных потенциалов (Cu...Au) восстанавливаются в первую очередь.

Например, раствор CuCl_2 :



При электролизе с растворимым анодом металл анода «отдает» электроны во внешнюю цепь источнику постоянного тока, а сам в виде катионов переходит в раствор; эти катионы принимают участие в проводимости второго рода, как составная часть внутренней цепи.

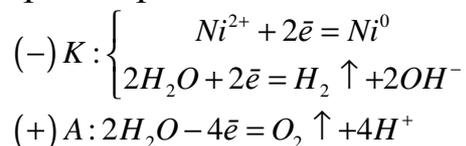
Например, электролиз раствора CuSO_4 с медным анодом протекает по схеме:



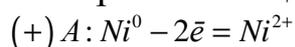
Электролиз растворов с растворимым анодом широко используется в технике (гальваностегия, рафинирование металлов, гальванопластика и др.)

Электролиз раствора NiSO_4 :

а) с нерастворимым анодом:



б) с растворимым анодом:



Пример 2. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1ч при силе тока 4А?

Решение: Согласно закону Фарадея

$$m = \frac{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{96500} \quad (1)$$

Примечание: если на электродах выделяются газообразные вещества, то объем выделившегося газа рассчитывается по формуле:

$$V_0 = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{96500} \quad (2),$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г;

$m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса этого вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

t – продолжительность электролиза, с;

V_0 – объём выделившегося газа, л;

$V_{\text{э}}$ – эквивалентный объём газа, л/моль.

Эквивалентная масса меди в CuSO_4 равна $63,54:2 = 31,77$ г/моль.

Подставив в формулу (1) значения: $m_{\text{э}} = 31,77 \text{ г/моль}$; $I = 4 \text{ А}$; $t = 60 \cdot 60 = 3600 \text{ с}$, получим:

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74(\text{г}).$$

Пример 3. Вычислите эквивалентную массу металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 38606 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение: Из формулы (1)

$$m_{\text{э}} = 11,742 \cdot 96500 / 38606 = 29,35 \text{ г/моль},$$

где $m = 11,742г$; $I \cdot t = Q = 38606 Кл$

Пример 4. Чему равна сила тока при электролизе раствора, если в течение 1ч 40мин 25с на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

Решение: Из формулы (2)

$$I = V_{0H_2} \cdot 96500 / V_{\text{Э}H_2} \cdot t$$

Эквивалентный объем водорода при н.у. равен половине молярного объема $22,4/2=11,2$ л. Подставив в приведенную формулу значения $V_{0H_2} = 1,4 л$, $V_{\text{Э}H_2} = 11,2 л/моль$, $t = 6025с$, находим:

$$I = \frac{1,4 \cdot 96500}{11,2 \cdot 6025} = 2 (A)$$

Пример 5. При электролитическом осаждении всей меди из 500 мл раствора сульфата меди на аноде выделилось 2,24 л (н.у.) кислорода. Определить молярную концентрацию исходного раствора.

Решение: На основании второго закона Фарадея определим массу выделившейся меди:

$$\frac{m_{Cu}}{m_{\text{Э}(Cu)}} = \frac{m_{O_2}}{m_{\text{Э}(O_2)}} \quad m_{\text{Э}(Cu)} \approx 32г / моль, m_{\text{Э}(O_2)} = 8 г / моль.$$

Масса выделившегося кислорода равна:

$$22,4 л - 32г$$

$$2,24 - Xг$$

$$X = \frac{32 \cdot 2,24}{22,4} = 3,2г$$

$$m_{Cu} = \frac{32 \cdot 3,2}{8} = 12,8г$$

В 1 л раствора содержалось $12,8 \cdot 2 = 25,6г Cu$ или $25,6 / 64 = 0,4M$. Следовательно, концентрация исходного раствора была 0,4 моль/л.

Примечание: тот же результат можно получить, если вести расчет по формуле:

$$\frac{m_{Cu}}{m_{\text{Э}(Cu)}} = \frac{V_{0O_2}}{V_{\text{Э}O_2}}$$

где $V_{\text{Э}O_2}$ – эквивалентный объем кислорода (5,6 л).

ЗАДАЧИ

1. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? *Ответ: 5,03 г; 3,133 л, 6,266 л.*

2. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ: 17,37 г/моль.*

3. При электролизе водных растворов каких из приведенных веществ происходит разложение воды: нитрат калия, хлорид натрия, хлорид меди, сульфат цинка, гидроксид калия, сульфат натрия. Привести схемы процессов, протекающих на электродах.

4. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде? *Ответ: 32,2 г; 1,67 л.*

5. Через две последовательно соединённые электролитические ванны с платиновыми электродами, заполненными соответственно подкисленной водой и раствором хлорида меди $CuCl_2$, пропустили электрический ток. Какие продукты и в каком количестве выделились во второй ванне, если в первой на катоде выделилось 0,1 г водорода?

6. Почему при электролизе расплава хлорида натрия и его водного раствора на электродах образуются разные вещества? Написать схемы процессов, происходящих на катоде и аноде.

7. Какой объём водорода, измеренного при н.у., выделится на катоде при токе 5 А в течение 2 часов из раствора $MgSO_4$? Какое вещество и в каком количестве выделится при этом на аноде?

8. Сколько электричества потребуется для выделения из раствора: а) 1г водорода; б) 1г кислорода; в) 1г хлора?

Ответ: 96500 Кл; 12063 Кл; 2718 Кл.

9. Сколько времени нужно пропускать ток в 1 А, чтобы выделить на аноде 0,5 эквивалентной массы хлора? *Ответы: 13,4 ч (48250 с).*

10. Сколько времени нужно пропускать ток в 10 А через электролит, чтобы выделить из раствора 4,48 л хлора? *Ответ: 3860 с.*

11. При электролитическом осаждении всего железа из 300 мл раствора сульфата железа (II) на аноде выделилось 1,344 л (при н.у.)

кислорода. Вычислить молярную концентрацию исходного раствора.
Ответ: 0,4 М.

12. Через раствор сульфата натрия пропускали ток в течении 2 ч, в результате чего выделилось 2,24 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определить силу тока. Составить схему электролиза этой соли. *Ответ: 5,36 А.*

13. Чему равна эквивалентная масса, если для выделения 10 г висмута из раствора его соли необходимо пропустить через раствор 23000 Кл электричества? *Ответ: 42 г/моль.*

14. Найти эквивалентную массу олова, зная что при токе силой 2,5 А из раствора хлорида олова SnCl_2 за 30 мин выделяется 2,77 г олова? *Ответ: 59,4 г/моль.*

15. При пропускании через раствор AgNO_3 электрического тока на катоде за 10 мин выделился 1 г серебра. Определить силу тока.
Ответ: 1,5 А.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозией называется химическое или электрохимическое разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Коррозионными процессами являются ржавление железа на воздухе, разрушение подводных и подземных металлических конструкций и коммуникаций, разъедание металлов кислотами и т.д.

Коррозия протекает самопроизвольно, т.к. энергия, затраченная на получение металлов из природных соединений, накапливается в них как свободная энергия Гиббса (ΔG). Свободная энергия Гиббса делает металлы химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:

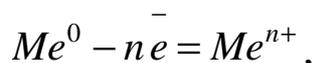


Гальванокоррозия

Гальванокоррозия возникает не только при контакте двух различных металлов в среде электролита (макрокоррозия), но и на различных участках одного и того же металла при наличии примесей (микрокоррозия). Согласно теории электрохимической коррозии, при

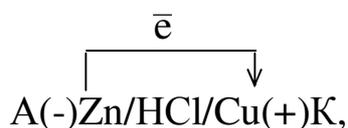
соприкосновении двух металлов с раствором электролита или одного металла с примесями, на поверхности возникает макрогальванический элемент (макрогальванопара) или, соответственно множество микрогальванических элементов (микрогальванопар).

Металл или участки металла с более отрицательными значениями электродных потенциалов окажутся анодами и будут окисляться:



а на металлах (участках металла) с более положительными значениями электродных потенциалов, будет происходить восстановление окислителя из окружающей среды.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере контактной коррозии, возникающей в результате соприкосновения цинка и меди в растворе HCl. При таком контакте возникает гальванический элемент (гальванопара):

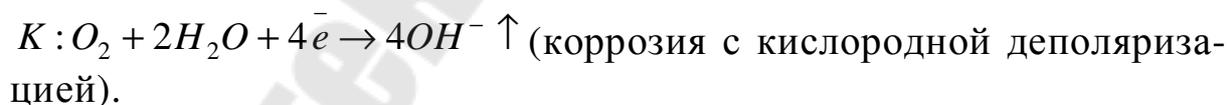


в котором анодом является цинк, т.к. его стандартный электродный потенциал равен - 0,76 В, а Cu + 0,34 В. На аноде происходит процесс

окисления: $A: Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$, и цинк растворяется. Катодом является медь. На катоде в кислой среде происходит процесс восстановления ионов водорода:



В нейтральной и щелочной средах на катоде протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в воде:



Коррозия с кислородной деполяризацией — самый распространенный случай коррозии (в грунте, в атмосфере, в нейтральных солевых средах и т.д.).

Методы защиты металлов от коррозии

1. Защитные покрытия

а) химические — это искусственно создаваемые пленки различного состава (оксидирование, фосфатирование, цементация, азотирование, цианирование и т.д.);

б) неметаллические — краски, лаки, эмали, покрытие полимерными материалами;

в) металлические — бывают анодные и катодные в зависимости от химической природы металлов.

Если покрытие осуществляют металлом, имеющим меньшее значение стандартного электродного потенциала $E_{Me/Me^{n+}}^0$, чем покрываемый металл, то покрытие называется **анодным** (например, оцинкованное железо). При нарушении целостности этого покрытия в присутствии электролита (атмосферная влага, кислоты, соли и т.д.) образуется гальванопара, в которой роль анода играет металл с меньшим значением $E_{Me/Me^{n+}}^0$, т.е. цинк. В результате покрытие будет разрушаться, а основной металл (железо) остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой.

Если же металл покрытия имеет большее значение $E_{Me/Me^{n+}}^0$, чем основной металл (т.е. более активный металл покрывают менее активным), то покрытие называют **катодным** (например, луженое железо). При нарушении целостности покрытия разрушается защищаемый металл (железо), а металл покрытия (олово) остается неизменным.

2. Воздействие на среду с целью снижения ее коррозионной активности

Обработку коррозионной среды проводят, в основном, введением специальных веществ, замедляющих коррозию (ингибиторов).

3. Изменение состава или структуры металла

С одной стороны, применение чистых металлов предотвращает образование гальванических пар и замедляет коррозию. С другой стороны, легирующие добавки (Ni, Cr, Ti, V и др.) могут существенно повысить коррозионную стойкость металлов. Например, сталь содержащая 0,12% C, 18% Cr, 10% Ni и до 1,5% Ti становится нержавеющей (сталь 12X18H10T).

4. Электрохимическая защита

а) Протекторная защита (рис.1).

К защищаемому сооружению присоединяют более активный в данной среде металл, который выполняет роль анодного протектора и испытывает разрушение, а защищаемый объект (катод) остается неизменным. Протектор периодически возобновляется. Этот метод

применяют для защиты от коррозии лопастей турбин, подводных частей кораблей, химической аппаратуры и др.

б) Катодная электрозащита (рис.2).

Защищаемое металлическое сооружение присоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а к положительному полюсу — кусок ненужного металла. Металл сооружения, получая электроны от внешнего источника, становится катодом и, следовательно, не разрушается. Разрушению подвергается кусок ненужного металла (анод), отдающий электроны внешнему источнику тока. Катодную электрозащиту обычно применяют для защиты сооружений из черных металлов, находящихся в нейтральных средах, содержащих кислород (подземные трубопроводы, опоры ЛЭП и др.).



Рис. 1. Схема протекторной защиты

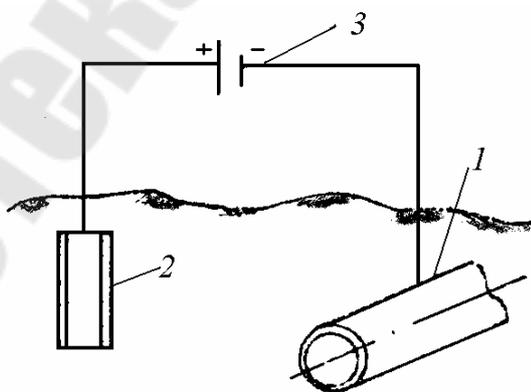


Рис. 2. Схема катодной электрозащиты:

1 — защищаемое сооружение, 2 — ненужный металл (анод), 3 — источник постоянного тока

в) Анодная электрозащита.

Защищаемый объект подключают к положительному полюсу источника постоянного тока, т.е. искусственно делают анодом. Растворение защищаемого металла сначала увеличивается, но затем при достижении определенного значения потенциала наступает пассивное состояние вследствие образования защитной оксидной пленки (если среда не содержит депассиваторов). Для поддержания в последующем пассивного состояния требуется незначительная плотность анодного тока.

5. Создание рациональных конструкций

Эффективным методом борьбы с коррозией является рациональное конструирование металлических сооружений, в которых до минимума сведены неблагоприятные в коррозионном отношении контакты металлов и воздействия иных вызывающих коррозию факторов (скопление грязи, влаги, неоднородной оксидной пленки на поверхности металла).

Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом (HCl) растворе. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение: Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,763В), чем кадмий (-0,403В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом.

Анодный процесс: $A: Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$

Катодный процесс: в кислой среде: $K: 2H^+ + 2\bar{e} = 2H \rightarrow H_2 \uparrow$

вторичный процесс (продукт коррозии): $Zn^{2+} + 2Cl^- = ZnCl_2$

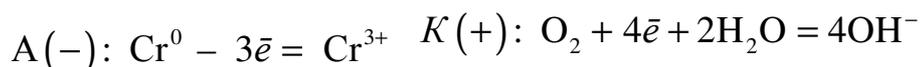
в нейтральной среде: $K: O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^- \uparrow$

вторичный процесс (продукт коррозии): $Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$

Пример 2. Какое из покрытий – анодное или катодное – эффективнее защищает металл от коррозии при нарушении целостности покрытия? Привести примеры. Составить электронные уравнения происходящих процессов в нейтральной среде.

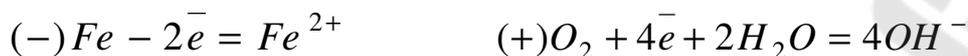
Решение: Например, анодное покрытие – железо, покрытое хромом, а катодное покрытие – железо, покрытое никелем. Схемы образующихся при коррозии гальванических элементов (гальванопар):

1) А(-) Cr / O₂, H₂O / Fe (+) К



Вторичный процесс: $Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$

2) А(-) Fe / O₂, H₂O / Ni (+) К



Вторичный процесс: $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$



Во втором случае при коррозии разрушается железо и образуется ржавчина, т.е. катодное покрытие менее эффективно защищает металл от коррозии.

Пример 3. Железная и медная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках:

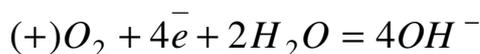
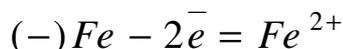
1) если пластинки не соприкасаются между собой;

2) если наружные концы пластинок соединены проводником?

Решение: 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:



ЗАДАЧИ

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

2. Какой металл будет окисляться при нарушении целостности покрытия, если один металл покрыт другим: а) цинк – медью; б) железо – кадмием; в) железо – оловом; г) медь – алюминием; д) алюминий – серебром; е) медь – золотом; ж) медь – никелем; з) никель – медью. Напишите процессы, протекающие при коррозии металлов в кислой и нейтральной средах.

3. В чём сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород (например, в морской воде). Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

4. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

5. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

6. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

7. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

8. Какое покрытие металла называется анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

9. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения

анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

10. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

11. Составьте 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?

12. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

13. В раствор соляной кислоты HCl погружены железная пластинка и железная пластинка, склепанная с цинковой. В каком случае коррозия железа протекает интенсивнее? Ответ мотивируйте.

14. Две железные пластики, частично покрытые: одна – оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Ответ мотивируйте.

15. Цинковая и медная 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?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко А.И. Справочное руководство по химии : Справ. пособие / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный . – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2002. – 367с.
2. Бесчастнов А.Г. Общая химия: Учеб. пособие для вузов. – Мн.: Вышэйшая школа, 1977. – 464с.
3. Болтromeюк, В. В. Общая химия: учебник для вузов / В. В. Болтromeюк. – Минск: Вышэйшая школа, 2012. – 623, [1] с.
4. Воскресенский, П. И. Начала техники лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – 2-е изд., испр. – Москва: Химия, 1971. – 224 с.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия : [учебное пособие] / Н. Л. Глинка. – Москва: Кнорус, 2009. – 746 с.
6. Коровин Н. В. Общая химия: учебник для вузов. – 4-е изд., испр. и доп.. – Москва: Высшая школа, 2003. – 557с.
7. Лучинский Г. П. Курс химии: учебник. – Москва: Высшая школа, 1985. – 416с.
8. Романцева Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1991. – 288с.
9. Фролов В. В. Химия: учеб. пособие для студентов машиностроит. спец. вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1986. – 542с.
10. Хомченко И. Г. Общая химия: учебник. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Новая Волна, 2003. –462 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Эквиваленты и эквивалентные массы простых и сложных веществ. Закон эквивалентов.....	4
Строение атома. Химическая связь и строение молекул.....	9
Энергетика химических процессов. Термохимические расчеты.....	14
Химическая кинетика и равновесие.....	25
Способы выражения концентрации растворов.....	31
Свойства растворов.....	35
Гальванические элементы.....	39
Электролиз.....	44
Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии.....	49
Список литературы.....	57

Давыдова Ольга Владиславовна

ХИМИЯ

**Практикум
по выполнению тестовых заданий
для студентов технических специальностей
заочной формы обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 29.04.19.

Рег. № 73Е.

<http://www.gstu.by>