

ХИМИЯ

Контрольные задания с методическими указаниями для их выполнения

ГУАП
Санкт-Петербург
2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет
аэрокосмического приборостроения (ГУАП)

ХИМИЯ

Для студентов заочного отделения института
фундаментальной подготовки и технологических инноваций
по направлению 20.03.01 Техносферная безопасность

Санкт-Петербург
2019

Учебное пособие подготовлено к публикации кафедрой 31 управления в технических системах СПбГУАП по рекомендации методической комиссией общетехнического факультета Санкт-Петербургского государственного университета аэрокосмического приборостроения.

Составитель ст. преподаватель Крылова Т.Е.
Рецензент д.х.н., профессор Виграненко Ю.Т.
Методическая разработка содержит
контрольные задания по разделам курса «Химия»

Химия: В учебном пособии содержатся методические указания, решения типовых задач и контрольные задания, для выполнения студентами Санкт-Петербургского государственного университета аэрокосмического приборостроения по специальности Техносферная безопасность. Тематические разделы пособия выдержаны в строгом

соответствии с содержанием программы курса химии по направлению: Инженерная защита окружающей среды.

ВВЕДЕНИЕ

Значение курса химии

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Эта наука изучает материальный мир, законы его развития, специфическую химическую форму движения материи. В процессе изучения химии вырабатывается научный взгляд на мир. **Знание химии** позволяет сформировать современное научное представление о материи, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращений химических соединений, свойствах материалов о химических процессах в современной технике. При изучении курса химии необходимо прочно усвоить основные законы, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения фактов. Понимание законов химии поможет инженеру в решении экологических проблем. Дисциплина «Химия» входит в вариативную часть образовательной программы подготовки обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность» направленность «Инженерная защита окружающей среды». Дисциплина реализуется кафедрой №31.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника профессиональных компетенций: «способность анализировать механизмы воздействия опасностей на человека, определять характер взаимодействия организма человека с опасностями среды обитания с учетом специфики механизма токсического действия вредных веществ, энергетического воздействия и комбинированного действия вредных факторов».

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с приобретением базовых знаний об общих законах и закономерностях химических превращений и их практическим применением при выполнении инженерно-химических расчетов в профессиональной деятельности. Обеспечение подготовки студентов к изучению в последующих семестрах ряда специальных дисциплин.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, лабораторные работы, самостоятельная работа обучающегося, консультации.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля: текущий контроль успеваемости, промежуточная аттестация в форме экзамена.

Цели и задачи.

Изучение химических систем и фундаментальных законов химии с позиций современной науки. Формирование навыков экспериментальных исследований для изучения свойств веществ и их реакционной способности

Порядок изучения курса общей химии.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников - самостоятельная работа над материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий и лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две **контрольные работы**. Одна - в третьем семестре (13 заданий) и одна в четвертом семестре. Контрольные работы не должны быть самоцелью; они являются формой методической помощи студентам при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения определенной части курса и решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии, по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования. По каждой теме в данном методическом пособии приведены примеры решения задач. Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с не зачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Каждый студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенный последней цифрой номера студенческого билета. Например, номер студенческого билета 12221 - соответствует варианту контрольного задания I (задачи всех разделов), номер студенческого билета 12220 соответствует варианту контрольного задания 10 (задачи всех разделов). Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте необходимо выполнять лабораторные работы в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться в университет по электронному адресу:

« iod-gast@guap.ru » к преподавателю, рецензирующему контрольные работы, или за устной консультацией – к преподавателю на кафедре.

Лекции: Для студентов читаются лекции в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Зачёт: Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачёт. Во время сдачи зачета необходимо уметь изложить ход работы, объяснить результаты выполнения опытов и выводы из них, уметь составлять уравнения химических реакций.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольное задание и сдали зачет по лабораторному практикуму.

Студенты, сдавшие экзамен предъявляют экзаменатору зачетную книжку, направление на экзамен и зачтенную контрольную работу.

1.4. Рекомендуемая литература.

- 1 Коровин Н.В., Общая химия: Учеб. для технических напр. и спец. вузов.- издание шестое., исправленное. – М.: Высш. Шк., 2006.-557 с.,ил.
- 2 Коровин Н.В., Задачи и упражнения по общей химии, учебное пособие/ Б.И. Адамсон, О.Н., Гончарук, В.К. Камышова и др.; Под. Ред. Н.В. Коровина.-4-е изд., перераб.-М.: Высш.шк., 2008.-255 с.
- 3 А.А. Гуров, Ф.З.Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал., Химия: Учебник для вузов– 2-е изд. стереотип.–М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004–784с.,ил.
- 4 Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 464 с. — (Бакалавр. Академический курс). — ISBN 978-5-9916-8973-1. [ЭБС bibli-online.ru](http://ЭБСbibli-online.ru)
- 5 Ахметов, Н.С., Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии.: Учебное пособие 6-е изд., / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина.— СПб. : Лань, 2014. — 368 с. (Учебники для вузов.)

- 6 Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 238 с.
Дополнительная
- 7 Глинка Н.Л., Общая химия: Учебное пособие для вузов/ Под редакцией А.И. Ермакова, изд. 30-е, исправленное-М.: интеграл- пресс, 2002-728 с.
- 8 Глинка Н.Л., Задачи и упражнения по общей химии, учебное пособие для вузов/ Под редакцией В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной, –М.: интеграл-пресс, 2005-240 с.
- 9 Некрасов Б.В., Основы общей химии в 2-х томах, Т.1, 4-ое изд., стер.-СПб: издательство «Лань», 2003-656 с.
- 10 Некрасов Б.В., Основы общей химии в 2-х томах, Т.2, 4-ое изд., стер.-СПб: издательство «Лань», 2003-688 с.
- 11 Вспомогательная:
- 12 Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков : учеб.для вузов по направл. "Материаловедение и технология новых материалов" и "Материаловедение, технологии материалов и покрытий" / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский .— 2-е изд., перераб. и доп .— М. : МИСИС, 2003 .— 480 с.
- 13 Мануйлов А.В. Основы химии. Электронный учебник. Новосибирск. 2010.
- 14 Байрамов В.М. Основы электрохимии-М,:Академия,2005-240с

I. Введение в химию

Окружающий нас мир представляет собой находящуюся в непрерывном движении в пространстве и во времени материю. Материя философская категория, которая используется для обозначения объективной реальности, существующей независимо от сознания человека и данная ему в его ощущениях. Физическими формами существования материи являются *вещество* и *поле*.

Веществом называют материальные образования, состоящие из частиц, имеющих собственную массу (*массу покоя*). В порядке усложнения

организации материи такими частицами являются: элементарные частицы — ядра атомов — атомы — молекулы и др. Масса является одной из важнейших характеристик вещества.

Поле (например, гравитационное, электромагнитное) представляет собой материальную среду, посредством которой частицы взаимодействуют между собой. Элементарные частицы поля не имеют массы покоя, а основной характеристикой поля является энергия.

Движение является основным свойством материи и способом ее существования. Энергия служит количественной мерой движения. Взаимосвязь между массой и энергией выражается уравнением Эйнштейна: $E = m \cdot C^2$, где E — энергия, m — масса, C — скорость света в вакууме.

Химия — наука о веществах, их свойствах и взаимных превращениях, связанных с изменением количественного и качественного состава, а также строения молекул.

1.1. Атомно-молекулярное учение

Основы этого учения впервые применительно к химии были разработаны в трудах М.В.Ломоносова (1741 г., Россия) и Джона Дальтона (1808 г., Англия). Сущность атомно-молекулярного учения в современной трактовке можно свести к следующим положениям:

1) Вещества состоят из молекул; 2) Молекулы состоят из атомов; 3) Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, а молекулы сложных — из различных; 4) Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении, которое определяет тепловое состояние тел.

Химическими называют те свойства вещества, которые связаны с его способностью, участвовать в химических реакциях, т.е. превращениях, в результате которых происходит изменение состава и строения молекул (числа и вида атомов в молекуле, а также порядка их взаимного расположения друг относительно друга).

Атомно-молекулярное учение окончательно утвердилось в химии в середине прошлого века. Определения понятий молекула и атом были приняты I Международным конгрессом химиков, состоявшимся в Карлсруэ (1860 г., Германия).

1.1.1. Атомы и молекулы.

Атом — электронейтральная микросистема взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из положительно заряженного ядра (образованного нуклонами: протонами и нейтронами) и электронов, имеющих отрицательный заряд. Вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра (т.е. одинаковое число протонов), называется химическим элементом. Химическим способом вещество не может быть разложено на частицы более мелкие, чем атом. Поэтому атом рассматривается как наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Молекула – наименьшая электронейтральная частица вещества, которая может существовать самостоятельно, сохраняя его основные химические свойства. Химические свойства молекулы зависят от ее качественного и количественного состава, а также строения — взаимного расположения атомов.

Молекулярное строение (состоят из молекул) имеют вещества в газообразном состоянии, большая часть органических веществ. Не имеют молекулярного строения неорганические вещества, имеющие атомно-ионную структуру: соли, оксиды металлов, металлы, алмаз, кремний и др.

1.1.2. Относительная атомная масса

Абсолютные величины масс атомов и молекул очень малы (порядок величин от 10^{-27} до 10^{-25} кг) и потому крайне неудобны для проведения количественных расчетов. Например, в системе СИ масса одного атома водорода равна $m_{0,H} = 1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода — $m_{0,C} = 1,9952 \cdot 10^{-26}$ кг, молекула воды имеет массу — $2,99 \cdot 10^{-26}$ кг. Поэтому для выражения массы атомов и молекул используется специальная единица измерения — относительная атомная единица массы (сокращенно — *а.е.м.*).

В настоящее время по своей величине 1 *а.е.м.* принята равной 1/12 части от массы атома изотопа углерода двенадцатого ($m^{12}C$); $1 \text{ а.е.м.} = m_{0,C} / 12 = 1,9952 \cdot 10^{-26} / 12 \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению массы атома среднего изотопического состава элемента к величине 1 а.е.м.

Например, относительная атомная масса кислорода равна $A_{r(O)} = 2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг} / 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 15,9994 \text{ а.е.м.}$

1.1.3. Относительная молекулярная масса

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы изотопического состава вещества к величине массы 1 а.е.м.

Например, относительная молекулярная масса воды равна

$$M_{r(H_2O)} = \frac{2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18,1 \text{ а.е.м.}$$

Величину относительной молекулярной массы определяют суммируя¹ относительные атомные массы всех элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения:

$$M_r = \sum_i (A_{r,i} \cdot x_i),$$

где x_i — число атомов i -го элемента в молекуле.

¹ В качестве условного обозначения операции суммирования используется греческая буква Σ — “сигма”.

M_r — безразмерная величина.

1.1.4. Моль — единица количества вещества

Количества, в которых вещества вступают в химические реакции, выражают либо в единицах массы, либо в единицах *количества вещества*. В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принята единица, называемая — *моль*. Количество вещества, выраженное в молях, условно обозначается греческой буквой — ν (“ню”).

Моль — это такое количество вещества, в котором содержится столько атомов, молекул, ионов, электронов или любых других реально существующих или условных структурных единиц вещества, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Нетрудно подсчитать это число:

$$N_A = \frac{0,012_{\text{кг}}}{1,9952 \cdot 10^{-26}_{\text{кг}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Полученная величина показывает число структурных единиц в *1 моль* любого вещества и является одной из важнейших универсальных физических постоянных. Она называется *постоянной Авогадро*. Точное значение этой константы равно $(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, а для приближенных расчетов обычно используется значение:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \text{ или } N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Как видно, для расчета количества вещества (в молях) нужно подсчитать число структурных единиц (реально существующих — атомов, молекул, ионов, или условных — химических эквивалентов) и затем поделить его на постоянную Авогадро: $\nu = \frac{N}{N_A}$

1.1.5. Молярная масса.

Молярная масса вещества, это есть масса одного моль вещества, выраженная в граммах, обозначается M и равна отношению массы вещества к количеству моль этого вещества, и выражается г/моль. $M = \frac{m}{\nu}$

где m — масса вещества, а ν — количество вещества.

Величина молярной массы, выраженная в г/моль, *численно* совпадает с величиной относительной молекулярной массы вещества.

В условном обозначении молярной массы в скобках указывают формулу структурной единицы вещества (атома, молекулы, иона и др.). Например, для воды, состоящей из молекул H_2O , обозначение молярной массы будет таким $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}$ для атомарного кислорода $M_{(\text{O})} = 16 \text{ г/моль}$, а для молекулярного кислорода $M_{(\text{O}_2)} = 32 \text{ г/моль}$.

При известных величинах массы и молярной массы количество вещества определяется из соотношения

$$\nu = \frac{m}{M}$$

Таким образом, для того что бы определить молярную массу вещества, надо рассчитать молекулярную массу этого вещества, как сумму относительных атомных масс. Например:

$$Mr_{(Al_2(SO_4)_3)} = 2 \cdot 27 + (32 + 16 \cdot 4) \cdot 3 = 342 \text{ а.е.м.}, \text{ следовательно, } M_{(Al_2(SO_4)_3)} = 342 \text{ г/моль}$$

1.2. Закон эквивалентов

Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных отношениях.

Поэтому в химию были введены понятия эквивалента и молярной массы эквивалента (слово "эквивалентный" в переводе означает равноценный). Еще Дальтон ввел в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных эквивалентами.

Закон эквивалентных отношений сформулирован Рихтером в 1793 г.

Закон эквивалентов: Массы реагирующих между собой веществ, а также массы продуктов реакции пропорциональны молярным массам химических эквивалентов этих веществ

$$\frac{m_1}{M_1^{\text{э}}} = \frac{m_2}{M_2^{\text{э}}}; \quad \frac{m}{M^{\text{э}}} = n^{\text{э}};$$

n - количество эквивалентов

$M^{\text{э}}$ - молярная масса эквивалента

1.2.1. *Эквивалент* – это реальная или условная частица вещества соответствующая одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент - безразмерная величина. Эквивалент в Z_B раз меньше, чем соответствующие ему реальные частицы и их формульные единицы. Число Z_B называют эквивалентным числом или числом эквивалентности $Z_B \geq 1$. Обратную величину эквивалентного числа $1/Z_B$ называют фактором эквивалентности ($f^{\text{э}}$). В общем случае для некоторого вещества (В) $1/Z$ называют фактором эквивалентности, а Z числом эквивалентности. Число эквивалентности показывает сколько химических эквивалентов содержит одна формульная единица. Химический эквивалент не является постоянной величиной, он зависит от валентности (степени окисления) элемента в данном соединении. Например, в соединениях: HCl, H₂O, NH₃ и CH₄, эквивалент хлора будет соответствовать 1 атому, кислорода - 1/2 атома, азота - 1/3 атома и углерода соответственно - 1/4 атома. Эквивалент, как частица, может быть охарактеризован молярной массой (молярным объемом) и определенным количеством вещества n_3 .

1.2.2. *Молярная масса эквивалента вещества ($M^{\text{э}}$)* – это такое количество вещества, которое соединяется с одним моль атомов водорода (1г) или замещает такое же количество в реакциях, выражается в грамм/моль. Она

определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности. (иногда называют эквивалентной массой)

$$\mathcal{E} = 1/Z_{\text{экв}}$$

$$M^{\mathcal{E}} = M \cdot f^{\mathcal{E}}$$

1.2.3. *Фактором эквивалентности* ($f^{\mathcal{E}}$) для вещества называется число, показывающее какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону водорода H^+ в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквивалент любого вещества можно рассчитать по формуле:

$$\mathcal{E} = 1 \cdot f^{\mathcal{E}}_{\text{вещества.}}$$

Для газообразных веществ удобно пользоваться эквивалентным объёмом.

1.2.4. Эквивалентный объём

Эквивалентным объёмом (л/моль·экв, м³/моль·экв) называется объём, занимаемый при данных условиях (P, T) одним моль эквивалента вещества. Значения эквивалентного объёма вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что один моль любого газа занимает при нормальных условиях ($P_0=760$ мм рт.ст.=101325 Па; $T_0 = 273$ К) 22.4 литра, а эквивалентный объём ($V^{\mathcal{E}}$) будет занимать $V_m \cdot f^{\mathcal{E}}$ данного газообразного вещества. Например, определим эквивалентный объём водорода. Поскольку один моль водорода состоит из двух моль атомов водорода, следовательно, в одном моль водорода содержится два эквивалента водорода; таким образом эквивалентный объём водорода будет равен $22.4/2 = 11.2$ л/моль или $11.2 \cdot 10^{-3}$ м³/моль, то есть

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{H}_2 (2 \text{ г}) & \text{ занимает } V=22,4 \text{ л} \\ 1 \text{ эквивалент } \text{H}_2 (1 \text{ г}) & \text{ занимает } x \text{ л} \\ x = 11,2 \text{ л, т. е. } V_{\text{экв}}(\text{H}_2) & = 11,2 \text{ л/моль} \end{aligned}$$

Аналогично можно рассчитать эквивалентный объём для кислорода, который

будет равен:
$$V_{\text{O}_2}^{\text{экв}} = \frac{8 \cdot 22,4}{32} = 5,6 \text{ л};$$

1.2.5. Эквивалент и молярная масса эквивалента простых и сложных веществ

Эквивалентом сложного вещества называется реальная или условная частица этого вещества, которая взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества

Для расчёта молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ можно воспользоваться стационарными формулами:

1) *Молярная масса эквивалента простого вещества(элемента)* ($M^{\mathcal{E}}$) определяется как частное от деления молярной массы его атомов (A) на

валентность (степень окисления) элемента (В) в данном соединении и измеряется в моль/эquiv или граммах.

$$M^{\circ} = \frac{A}{B}; \quad M^{\circ} = M \cdot f^{\circ}; \quad \mathcal{E} = 1 \cdot f^{\circ}; \quad f^{\circ} = \frac{1}{\text{валентность}};$$

Пример № 1. Определить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов элементов в соединениях HF, H₂O, NH₃, CH₄.

Решение. В указанных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется 1 моль атомов фтора, 1/2 моль атомов кислорода, 1/3 моль атомов азота, 1/4 моль атомов углерода.

Следовательно, фактор эквивалентности фтора, кислорода, азота и углерода соответственно равны 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль, 1/4 моль. Исходя из молярных масс атомов этих элементов, определяем, молярную массу эквивалента фтора равную 19 г., кислорода – 16 • 1/2 = 8 г., азота – 14 • 1/3=4.67 г., углерода – 12 • 1/4=3 г.

Для определения молярной массы эквивалента не обязательно исходить из его соединения с водородом. Молярную массу эквивалента можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, молярная масса эквивалента которого известна.

Пример № 2. Вычислить молярную массу эквивалента металла, зная, что его хлорид содержит 79.78% хлора. Молярная масса эквивалента хлора равна 35.45 г/моль.

Решение. Содержание металла в этом соединении составляет: 100 – 79.78=20.22%. Согласно закону эквивалентов: количество эквивалентов металла равно количеству эквивалентов хлора $m_{\text{ме}}/M^{\circ}_{\text{ме}} = m_{\text{Cl}}/M^{\circ}_{\text{Cl}}$, т.е.

$20.22/M^{\circ}_{\text{ме}} = 79.78/35.45 \Rightarrow M^{\circ}_{\text{ме}} = 20.22 \cdot 35.45/79.78 = 8.98$ г. Молярная масса эквивалента металла равна 8.99 г.

Молярные массы эквивалентов химических соединений так же как молярные массы эквивалентов элементов могут иметь переменные значения. Это определяется характером превращения веществ

2) *Молярные массы эквивалентов оксидов* в реакциях обмена:

$$M^{\circ}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot B}; \quad f^{\circ}_{\text{оксида}} = \frac{1}{B \cdot n}; \quad \mathcal{E}_{\text{оксида}} = 1 \cdot f^{\circ}$$

где $M_{\text{оксида}}$ – молярная масса оксида; n – число атомов элемента; B – валентность (степень окисления) элемента.

Например, $M^{\circ}_{\text{SO}_2} = \frac{32}{4} = 8 \frac{\text{грамм}}{\text{моль}} \cdot \text{эquiv. или} \frac{\text{моль}}{\text{эquiv}};$ $M^{\circ}_{\text{SO}_3} = 32/6 = 5.33 \frac{\text{моль}}{\text{эquiv}};$

Пример № 3. Определить эквивалентные массы оксидов железа.

Решение. Железо образует три оксида FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄.

$M^{\circ}_{\text{FeO}} = 72/(2 \cdot 1) = 36$ (г/моль); $M^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.6/(2 \cdot 3) = 26.6$ (г/моль);

$M^{\circ}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 103.8/(6 \cdot 1) = 16.3$ (г/моль)

3) *Молярные массы эквивалентов кислот* в реакциях обмена:

$$M_{\text{кислоты}}^{\text{э}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{n_{\text{H}}}; \quad f_{\text{кислоты}}^{\text{э}} = \frac{1}{\text{основность}(H^+)}$$

где $M_{\text{кислоты}}$ – молярная масса кислоты; n_{H} – (основность), число атомов водорода, содержащихся в молекуле кислоты, способных замещаться на металл.

Пример №4. Определить молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности H_3PO_4 в следующих реакциях:

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

Решение. Молярная масса H_3PO_4 равна 98 г/моль. В реакции (1) количество n_{H} атомов водорода, замесившихся на металл, равны 3 (кислота проявляет основность равную трём), следовательно эквивалентом H_3PO_4 будет являться условная частица $1/3$ молекулы H_3PO_4 , т.к. если одна молекула H_3PO_4 предоставляет три иона H^+ , то один ион H^+ дает $1/3$ молекулы H_3PO_4 . С другой стороны, на реакцию с одной молекулой ортофосфорной кислотой щелочь отдает 3 иона OH^- , следовательно, один ион OH^- потребуется на взаимодействие с $1/3$ молекулы кислоты. Эквивалентом кислоты является условная частица $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$, а эквивалентом щелочи частица KOH , $M^{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/3 = 32,7$ г/моль•э, $f^{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$

В реакции (2) $n_{\text{H}} = 2$, следовательно, эквивалент H_3PO_4 равен $1/2$ моль, а молярная масса эквивалента $M^{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49$ г/моль, $f^{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$

В реакции (3) $n_{\text{H}} = 1$, следовательно, эквивалент H_3PO_4 равен 1 моль, а молярная масса эквивалента $M^{\text{э}} = 98/1 = 98$ (г/моль)

4) Молярные массы эквивалентов оснований в реакциях обмена:

$$M_{\text{основания}}^{\text{э}} = \frac{M_{\text{основания}}}{n_{\text{OH}}}; \quad f_{\text{основания}}^{\text{э}} = \frac{1}{\text{кислотность}(\text{OH}^-)}$$

Пример № 5. Определить молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в следующих реакциях:

- 1) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$;

Решение. Молярная масса $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равна 97.5 г/моль. В реакции (1) количество гидроксильных групп n_{OH} , замесившихся на кислотный остаток, равно 2, следовательно фактор эквивалентности $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равен $1/2$ моль, а молярная масса эквивалента $M^{\text{э}}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 97.5/2 = 48.75$ (г/моль).

В реакции (2) количество гидроксильных групп n_{OH} , замесившихся на кислотный остаток, равно 1, следовательно эквивалент $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равен 1 моль, а эквивалентная масса $\text{Э}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 97.5/1 = 97.5$ (г/моль).

5) Молярные массы эквивалентов солей в реакциях обмена:

$$M_{\text{соли}}^{\text{э}} = \frac{M_{\text{соли}}}{n_{\text{ме}} \cdot B_{\text{ме}}}; \quad f_{\text{соли}}^{\text{э}} = \frac{1}{n_{\text{ме}} \cdot B_{\text{ме}}}$$

где $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли; n – число атомов металла B – валентность (степень окисления) металла

Пример № 6. Определить молярную массу эквивалента сульфата алюминия.

Решение. Молярная масса сульфата алюминия $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ равна 342 г/моль. Следовательно, $M_{\text{Al}(\text{SO}_4)_3}^{\text{э}} = 342/(2 \cdot 3) = 57$ г/моль.

Для решения задач удобно пользоваться аддитивными формулами, т.е. молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов его составных частей, например:

$$M_{\text{(оксида)}}^{\text{э}} = M_{\text{(элемента)}}^{\text{э}} + M_{\text{(O)}}^{\text{э}} = M_{\text{(элемента)}}^{\text{э}} + 8$$

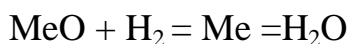
$$M_{\text{(кислоты)}}^{\text{э}} = M_{\text{(H}^+)}^{\text{э}} + M_{\text{(кислотного остатка)}}^{\text{э}} = 1 + M_{\text{кислотного остатка}}^{\text{э}}$$

$$M_{\text{(основания)}}^{\text{э}} = M_{\text{(Me)}}^{\text{э}} + M_{\text{(OH}^-)}^{\text{э}} = M_{\text{(Me)}}^{\text{э}} + 17$$

$$M_{\text{(соли)}}^{\text{э}} = M_{\text{(Me)}}^{\text{э}} + M_{\text{кислотного остатка}}^{\text{э}}$$

$$M_{\text{кислот. остатка}}^{\text{э}} = \frac{M_{\text{к.о.}}}{\text{зарядк.о.}}; \quad M_{\text{OH}^-}^{\text{э}} = \frac{M(\text{OH}^-)}{\text{заряд OH}^-} \quad M_{\text{OH}^-}^{\text{э}} = 17 \text{ г.}$$

Пример 7. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти молярную массу эквивалента металла и его оксида.



Решение

Применим закон эквивалентов к химической реакции

$$\frac{m_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{M_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{э}}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}^{\text{э}}}$$

Поскольку водород, кислород и другие газы, рассматриваемые в представленных задачах, можно считать идеальными, они подчиняются уравнению состояния Клапейрона-Менделеева $PV = \frac{mRT}{M}$,

где $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная.

Отсюда $m = \frac{PVM}{RT}$. Если давление и температура, при которых находится газ, постоянные, то масса идеального газа будет пропорциональна его объему. Отсюда вытекает, что отношение массы водорода и его эквивалентной массы будет равно отношению объема водорода при нормальных условиях к его эквивалентному объему.

$$\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2}^{\text{э}}} = \frac{V_{\text{H}_2}^{(\text{н.у.})}}{V_{\text{H}_2}^{\text{э}}}, \quad \text{Комбинируя полученные два уравнения, получаем}$$

выражение для расчета эквивалентной массы оксида металла.

$$M_{\text{Me}}^{\text{э}} = M_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{э}} - M_{\text{O}}^{\text{э}} = 22,8 - 8 = 14,8 \text{ моль/экв.} \quad (\text{или граммы})$$

$$M_{\text{O}}^{\text{э}} = \frac{16}{2} = 8 \text{ моль/экв. (г)}$$

Пример 8. Оксид марганца содержит 50,5% мас. кислорода. Найти молярную массу эквивалента марганца в оксиде, степень окисления марганца и формулу оксида.

Решение

Возьмем 100 г оксида и найдем массы кислорода и марганца.

$m_{(\text{O})} = 100 \cdot 0,505 = 50,5 \text{ г.}$ $m_{(\text{Mn})} = 100 - 50,5 = 49,5 \text{ г.}$ Из закона сохранения массы вещества вытекает, что эти же массы кислорода и марганца вступили в реакцию образования данного оксида. Поэтому на основании закона эквивалентов

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}^{\text{э}}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}^{\text{э}}}$$

$$\text{находим } M_{\text{Mn}}^{\text{э}} = \frac{M_{\text{O}_2}^{\text{э}} \cdot m_{\text{Mn}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{8 \cdot 49,5}{50,5} = 7,84 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Отсюда степень окисления марганца} = \frac{\text{Атомная масс марганца}}{\text{эквивалентная масса марганца}} =$$

$$\frac{54,938}{7,84} = 7. \quad \text{Формула оксида } \text{Mn}_2\text{O}_7.$$

Контрольная работа 1

Контрольные задачи (раздел 1)

1. На окисление 0,7 г металла требуется 280 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентную массу металла. Какой это металл, если степень окисления его равна 2.

2. При растворении 1,2 г металла в кислоте выделяется 398,4 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентную массу металла.

3. При восстановлении 1,96 г оксида марганца водородом получено 1,24 г марганца. Найти эквивалентную массу оксида марганца и марганца, а также формулу его оксида.

4. При окислении 49,0 г металла было израсходовано 8,4 л кислорода измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы металла и его оксида.

5. На восстановление 23,9 г оксида металла требуется 6,72 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы металла и его оксида.

6. В одном оксиде азота содержится 53,3% кислорода, а в другом – 76,3% кислорода. Найти эквивалентные массы каждого оксида и азота в них.

7. В водородном соединении элемента содержится 4,8% водорода. Найти эквивалентную массу элемента, образующего этот гидрид.

8. Эквивалентная масса элемента равна 32,69 г/моль. Вычислить процентное содержание элемента в его оксиде.

9. На восстановление 8,69 г оксида неизвестного металла требуется 0,56 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы оксида и водорода.

10. В одном оксиде хрома содержится 52,0% хрома, а в другом – 68,42%. Рассчитать эквивалентные массы оксида и металла. Написать формулы оксидов.

II. Энергетика химических процессов

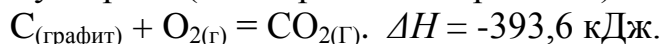
2.1 Содержание раздела

Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Экзотермические и эндотермические реакции. Термохимические уравнения. Тепловые эффекты при стандартных условиях. Закон Гесса и следствия из этого закона. Теплоты образования химических веществ. Стандартная теплота образования. Вычисление теплового эффекта химических реакций по теплотам сгорания. Термохимические расчёты и области их применения.

Методические советы

При изучении этой темы рекомендуется обратить внимание на правильное указание знака теплового эффекта. В настоящее время в литературе по термохимии используется термодинамическая система знаков, в соответствии с которой считают положительными тепловые эффекты реакций, протекающих с поглощением тепла, и отрицательными — реакций, протекающих с выделением тепла. Уравнения реакций, для которых указываются числовые значения тепловых эффектов, называются

термодинамическими. Например, термодинамическое уравнение реакции окисления углерода (экзотермическая реакция) может быть записано:



В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние и, кроме того, модификация вещества, если одно и то же вещество может существовать в нескольких различных кристаллических формах (называемых модификациями). Это следует учитывать при отборе справочных данных по стандартным теплотам образования реагируемых веществ. Стандартная теплота образования простого вещества (причём, лишь для одной модификации) принимается равной нулю. [1] — с.116-126, [3] – с.175-190 (5.1.-5.5.) По данному разделу предусмотрено выполнение лабораторной работы в соответствии с методическими указаниями кафедры.

2.2. Расчет тепловых эффектов химических реакций с использованием стандартных термодинамических функций.

В стандартных термодинамических таблицах, которые включаются во многие химические справочники, приведены термодинамические функции при стандартных условиях. Стандартные условия – это температура 298,15 К (25 °С), давление 101320 Па (760 мм рт. ст.). Для термодинамических функций, стандартные условия указываются следующим образом: надстрочный индекс “0” обозначает стандартное давление, а подстрочный индекс “298” стандартную температуру. Например, ΔH_{298}^0 тепловой эффект химической реакции, протекающей в изобарных условиях

($P = const$) $Q_p = \Delta_r H$ рассчитывается в соответствии с первым следствием из закона Гесса как разность сумм теплот образования ΔH_f продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum \nu_j \Delta H_{f,j(\text{кон.})} - \sum \nu_i \Delta H_{f,i(\text{исх.})}$$

здесь и далее индексы i относятся к исходным веществам или реагентам (исх.), а индексы j – к конечным веществам или продуктам реакции (кон.); ν_i и ν_j - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для исходных веществ и продуктов реакции, соответственно.

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ. Простым веществом называется химическое соединение, состоящее из атомов одного элемента, в наиболее устойчивой модификации при данных условиях. В изобарных условиях теплота образования (энтальпия образования) обозначается ΔH_f (f – сокращение от английского слова *formation*). Значения теплот образования при стандартных условиях $\Delta H_{f,298}^0$ для большого количества веществ приведены в таблицах стандартных термодинамических величин в справочниках .

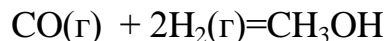
В стандартных условиях тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H_{298}^0$ может быть рассчитан по справочным значениям теплот образования $\Delta H_{f,298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_j \Delta H_{f,298,j(\text{кон.})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i(\text{исх.})}^0$$

Рассмотрим решение типовых задач:

Пример 1:

Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях.



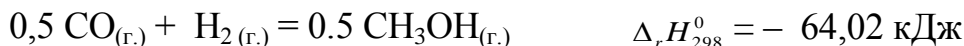
Решение: Для расчетов воспользуемся справочными данными по стандартным теплотам образования (стандартные энтальпии образования вещества), участвующих в реакции веществ

Теплоты образования веществ	CO(г.)	H ₂ (г.)	CH ₃ OH(г.)
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	- 110,53	0	- 201,00

Тепловой эффект реакции синтеза метанола в стандартных условиях по первому следствию из закона Гесса равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -201,00 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -90,47 \text{ кДж}$$

При расчете тепловых эффектов химических реакции нужно учитывать, что тепловой эффект зависит от агрегатного состояния реагентов и от вида записи химического уравнения реакции:



По второму следствию из закона Гесса тепловой эффект можно рассчитать, используя теплоты сгорания ΔH_c , как разность сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta H_{c,i(\text{исх.})} - \sum \nu_j \Delta H_{c,j(\text{кон.})}$$

Теплотой сгорания вещества ΔH_c (*combustion* – горение) называется тепловой эффект реакции сгорания одного моль вещества в избытке кислорода до CO₂, H₂O(ж.), N₂, SO₂ и галогеноводородов. Стандартные теплоты сгорания $\Delta H_{c,298}^0$ можно найти в справочниках, однако, они приведены для значительно меньшего количества веществ (в основном органических), чем теплоты образования.

Пример 2. Вычислить тепловой эффект реакции :

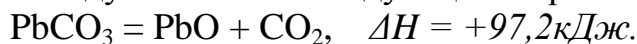
$\text{PbCO}_3(\text{к}) = \text{PbO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$, если известны стандартные теплоты образования участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H_{\text{PbCO}_3}^0 = -708,4 \text{ кДж / моль}; \quad \Delta H_{\text{PbO}}^0 = -217,9 \text{ кДж / моль}; \quad \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,3 \text{ кДж / моль}.$$

В данном упражнении и во всех последующих знаки тепловых эффектов указываем по термодинамической системе.

Решение: Тепловой эффект реакции по первому следствию из закона Гесса равен: $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{исх.вещ.}}^{\circ} = -217,9 - 393,3 + 708,4 = +97,2 \text{ кДж}$.

Полученное значение $\Delta H = +97,2$ кДж указывает на то, что рассматриваемая реакция является эндотермической. Термохимическое уравнение следует записать следующим образом:



Пример 3. Вычислить тепловой эффект реакции: $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$, если известны теплоты сгорания, $\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{пар})}^{\circ} = -3268 \text{ кДж/моль}$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2} = -1300 \text{ кДж/моль}$$

Решение:

Тепловой эффект реакции по теплотам сгорания определим по второму следствию закона Гесса: $\Delta H = 3 \cdot (\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}) - (\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6})$

$\Delta H = 3 \cdot (-1300) - (-3268) = -632 \text{ кДж}$. Полученное значение $\Delta H = -632 \text{ кДж}$, указывает на то, что рассматриваемая реакция является экзотермической. Термохимическое уравнение следует записать следующим образом: $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6(\text{пар})$; $\Delta H = -632 \text{ кДж}$.

Пример 4. Вычислить стандартную теплоту образования Fe_2O_3 по следующим данным: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, $\Delta H = -26,3 \text{ кДж}$;

$$\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} = -110,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2} = -393,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Решение: } \Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum \nu_j \Delta H_{f,298,j(\text{кон.})}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i(\text{исх.})}^{\circ}$$

$$-26,3 \text{ кДж} = [3 \cdot (-393,3) + (2 \cdot 0)] - [3 \cdot (-110,5) - \Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}]$$

$$\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} = [3 \cdot (-393,3) + (2 \cdot 0)] - [3 \cdot (-110,5) + 26,3] = -822,1 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} = 822,1 \text{ кДж/моль}$; (при решении этой задачи, необходимо учитывать, что $\Delta H_{\text{Fe}}^{\circ} = 0$).

Пример 5. Теплота образования жидкого и парообразного бензола при 25°C соответственно составляет $49,0$ кДж/моль и $82,9$ кДж/моль. Вычислить теплоту парообразования 1 моль бензола при указанной температуре

Решение: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{газ.})$, $\Delta H = 82,9 - 49,0 = 33,9 \text{ кДж}$.

Пример 6. Сколько килокалорий и килоджоулей выделится при сгорании 1 кг октана, если теплоты образования составляют:

$$\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^{\circ} = -208,4 \text{ кДж/моль} \quad \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} = -393,3 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^{\circ} = -241,8 \text{ кДж/моль}$$



Вычислим тепловой эффект реакции по первому следствию закона Гесса:

$$\Delta H = [8 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} + 9 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}] - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^{\circ},$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-393,3) + 9 \cdot (-241,8)] - (-208,4) = 5114,2 \text{ кДж},$$

Таким образом, при сгорании 1 моль октана ($M = 114 \text{ г/моль}$), выделяется $8114,2 \text{ кДж}$, а при сгорании 1 кг выделится: $1000 \cdot 5114,2 / 114 = 44870 \text{ кДж}$;

$$44870 / 4,184 = 10724 \text{ ккал.}$$

Пример 7. а) Найти мольную энтальпию образования этана из веществ по следующим данным:

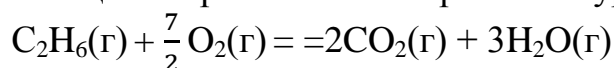
$$\Delta H_{\text{реакции}} = -1423,0 \text{ кДж}, \quad \Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^{298} = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^{298} = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

б) Рассчитать количество теплоты, которое выделится, если окислится 11,2 л этана при нормальных условиях.

Решение

Реакция сгорания этана выражается уравнением:



Согласно ему $a = 1$, $b = 7/2$, $c = 2$, $d = 3$ и следствию из закона Гесса

$$\Delta H_{\text{реакции}} = 2\Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^{298} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^{298} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{298} - 7/2\Delta H_{\text{O}_2(\text{г})}^{298}.$$

$$\text{Отсюда } \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{298} = 2\Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^{298} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^{298} - 7/2\Delta H_{\text{O}_2(\text{г})}^{298} - \Delta H_{\text{реакции}}$$

$$= -2 \cdot 393,5 - 3 \cdot 241,8 - 7/2 \cdot 0 - (-1423) = -89,4 \text{ кДж/моль}.$$

Для решения второй части задачи воспользуемся следствием из закона Авогадро: 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л и прямую пропорциональную зависимость теплоты, выделившейся при реакции от массы и объема исходных веществ

$$22,4 \text{ л этана (1 моль)} - 1423 \text{ кДж}$$

$$11,2 \text{ л этана} - x \text{ кДж}$$

$$x = \frac{11,2 \cdot 1423}{22,4} = 1211,5 \text{ кДж}.$$

Вторая группа задач в разделе – это выявление направления протекания химических процессов. В термодинамике доказывается, что реакция будет протекать самопроизвольно слева направо, если свободная энергия Гиббса убывает, т.е. $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$.

2.3. Расчет изобарно - изотермического потенциала (ΔG)

а) стандартные условия

Для реакции применяется формула:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{298} = c \Delta G_{\text{C}}^{298} + d \cdot \Delta G_{\text{D}}^{298} - a \Delta G_{\text{A}}^{298} - b \Delta G_{\text{B}}^{298},$$

где $\Delta G_{\text{C}}^{298}$, $\Delta G_{\text{D}}^{298}$, $\Delta G_{\text{A}}^{298}$ и $\Delta G_{\text{B}}^{298}$ – свободные энергии Гиббса образования соответственно продуктов реакции (C, D) и исходных веществ (A, B). Свободные энергии Гиббса простых веществ в стандартных условиях равны 0. Например, $\Delta G_{\text{H}_2}^0 = 0$

б) нестандартные условия

Расчет производится по формуле

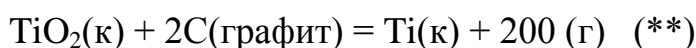
$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T \Delta S_{\text{реакции}}$$

$$\Delta S_{\text{реакции}} = c \cdot S_{\text{C}}^{298} + d \cdot S_{\text{D}}^{298} - a \cdot S_{\text{A}}^{298} - b \cdot S_{\text{B}}^{298}$$

здесь S_{C}^{298} , S_{D}^{298} , S_{A}^{298} , S_{B}^{298} – стандартные энтропии продуктов реакции (C, D) и исходных веществ (A, B).

Пример 8. Можно ли получить титан из его диоксида по реакции (**), если а) $T = 298^\circ \text{K}$, б) $T = 2500^\circ \text{K}$. Зависимостью энтальпий и энтропий

исходных веществ и продуктов реакции от температуры пренебречь.



Решение

В Приложении находим значения ΔG^{298} (в кДж/моль) для $\text{CO}(-137,1)$ и $\text{TiO}_2(-888,6)$.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакции}}^{298} &= \Delta G_{\text{Ti}(\text{к})}^{298} + 2\Delta G_{\text{CO}(\text{г})}^{298} - \Delta G_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} - \Delta G_{\text{C}(\text{графит})}^{298} = \\ &= 0 + 2(-137,1) - (-888,6) - 2 \cdot 0 = +614,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{\text{реакции}}^{298} > 0$, она невозможна при стандартных условиях.

Для расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ при $T = 2500^\circ \text{K}$ возьмем в Приложении величины Δ

$$\Delta H_{\text{CO}(\text{г})}^{298} = -110,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} = -943,9 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_{\text{Ti(к)}}^{298} = 30,6 \text{ Дж/}^\circ\text{К} \cdot \text{моль},$$

$$S_{\text{CO(г)}}^{298} = 197,5 \text{ Дж/}^\circ\text{К} \cdot \text{моль},$$

$$\Delta S_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} = 50,3 \text{ Дж/}^\circ\text{К} \cdot \text{моль},$$

$$S_{\text{C(графит)}}^{298} = 5,7 \text{ Дж/}^\circ\text{К} \cdot \text{моль}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакции}} &= \Delta H_{\text{Ti(к)}}^{298} + 2 \Delta H_{\text{CO(г)}}^{298} - \Delta H_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} - 2 \Delta H_{\text{C(графит)}}^{298} = \\ &= 0 + 2(-110,5) - (-943,9) - 2 \cdot 0 = +722,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакции}} &= S_{\text{Ti(к)}}^{298} + 2 S_{\text{CO(г)}}^{298} - S_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} - 2 S_{\text{C(графит)}}^{298} = 30,6 + \\ &+ 2 \cdot 197,5 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 363,9 \text{ Дж/}^\circ\text{К} = 0,3639 \text{ кДж/}^\circ\text{К}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = 722,9 - 2500 \cdot 0,3639 = -186,9 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, можно получить титан из его диоксида при 2500 °К – реакция будет протекать самопроизвольно слева направо.

Контрольные задачи раздел 2

1. При сгорании 168 л метана (нормальные условия) выделяется 6018,83 кДж теплоты. Вычислить теплоту образования метана.
2. Сколько теплоты выделится при сгорании 7,1 л этилена (нормальные условия) если одним из продуктов реакции является водяной пар.
3. Реакция выражается уравнением $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$. При получении 201,6 л диоксида, углерода, измеренных при нормальных условиях, поглощается 1808,1 кДж теплоты. Вычислить энтальпию образования оксида кальция.
4. Какое количество теплоты выделяется при сгорании 24,3г бензола, учитывая, что одним из продуктов реакции является жидкая вода.
5. При сгорании 17,3 г этилового спирта с образованием водяного пара и диоксида углерода, выделилось 466,94 кДж теплоты. Рассчитать энтальпию образования этилового спирта.
6. В какой из приведенных реакций горения сероводорода выделяется больше теплоты (на 1 моль H_2S) а) $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 3\text{S}(\text{к})$, или $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$.
7. Вычислить количество теплоты, выделившейся при сгорании 5,6 л ацетилена (нормальные условия). Продуктами горения являются диоксид углерода и пары воды.
8. Выявить направление реакции $\text{NiO}(\text{к}) + \text{Pb}(\text{к}) = \text{Ni}(\text{к}) + \text{PbO}(\text{к})$ при 400 °К.

9. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$.

10. При какой температуре настанет равновесие в системе $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$.

III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

3.1. Содержание раздела

Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость гомогенных реакций. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия. Скорость гетерогенных химических реакций. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Основные факторы, определяющие направление течения реакций и состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Методические советы

Как известно, с точки зрения термодинамики причиной протекания химических реакций, их движущей силой является стремление любой материальной системы, подчиняясь действию *принципа минимума энергии*, к выигрышу (уменьшению) энергии. Для изобарно-изотермических процессов это стремление выражается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), а для изохорно-изотермических – энергии Гельмгольца ($\Delta F < 0$). Таким образом, кинетические исследования проводят только для термодинамически возможных реакций. При этом задачей химической кинетики является изучение закономерностей протекания реакции во времени, её скорости и механизма.

3.2. Механизм химической реакции

Химическая реакция состоит из превращения одного или нескольких химических веществ, называемых исходными веществами или *реагентами*, в одно или несколько других химических веществ, называемых *продуктами* реакции.

В большинстве случаев это превращение осуществляется не одноактно путём прямого

перехода реагентов в продукты, а состоит из нескольких так называемых *элементарных*

стадий (элементарных актов). Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

Установление детального механизма химической реакции является очень сложной за-

дачей и основано, в первую очередь, на изучении скорости реакции.

3.3. Скорость химической реакции

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции. Универсального определения скорости реакции нет, поскольку характер реакции может быть самым различным (гомогенным, гетерогенным, смешанным), к тому же реакции могут протекать при переменном объеме, давлении, температуре, поверхности раздела фаз и т.д.

Гомогенные реакции протекают в однородной среде между веществами, образующими

одну фазу, а следовательно, во всем объеме реакционной системы.

Примером может служить взаимодействие в жидких растворах.

Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде между веществами, находящимися в разных фазах, и, следовательно, только на границе раздела фаз. Например, коррозия металлов. Если объем реакционной системы (или величина поверхности раздела фаз) остаются постоянными то скоростью химической реакции принято считать число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных) и на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций, соответственно).

В соответствии с этим, скорость $\frac{\partial n}{\partial t}$ – скорость изменения количества вещества в реакции можно описать следующим уравнением:

$$\mathcal{G} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n}{\partial t}$$

\mathcal{G} – скорость реакции;

V – объем системы;

n – число моль вещества;

t – время;

Скорость реакции всегда положительна, поэтому, если вещество расходуется, то перед правой частью этого уравнения ставят знак минус, а если накапливается, то знак плюс.

Если реакция протекает при постоянном объеме (V -Const), то можно

записать: $\mathcal{G} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = \pm \frac{\partial(n/V)}{\partial t} = \pm \frac{\partial c}{\partial t}$

где, C – концентрация реагента.

В этом случае скорость химической реакции будет определяться изменением концентрации исходных и конечных веществ в единицу времени.

Скорость химической реакции зависит от различных факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газовой фазы) среды, в которой проводится реакция, присутствия катализаторов, ингибиторов др. Рассмотрим влияние основных факторов.

3.4. Влияние концентрации реагентов. Основной закон кинетики

Для большинства химических реакций эта зависимость составляет суть основного закона кинетики:

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в некоторую степень.

Математически этот закон записывается в следующем виде $v = k \cdot [A_1]^p \cdot [A_2]^q \cdot \dots \cdot [A_l]^f$.

Это уравнение называется кинетическим уравнением реакции.

Коэффициент k называется константой скорости реакции, его величина не зависит от

концентрации, и может принимать самые различные значения в зависимости от природы реагентов и температуры. Физический смысл k заключается в том, что при концентрации реагентов равных единице (1 моль/л), он численно равен скорости реакции.

Показатели степени p , q , r принято называть порядком реакции по веществу A_1 , A_2 и A_r , соответственно, или частным порядком. Сумма частных порядков называется порядком реакции или общим порядком: $n = p + q + r \leq 3$. В общем случае величина общего порядка может быть различной – целочисленной или дробной, но не превышает числа три.

Для простых (одностадийных) реакций частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами, стоящими перед соответствующими реагентами в уравнении химической реакции, и характеризуют молекулярность её элементарной стадии. В этом случае кинетическое уравнение реакции выражает сущность основного постулата химической кинетики – закона действия (или действующих) масс, установленного в 1864 – 1867 г.г. норвежскими химиками К.М.Гульдбергом и П.Вааге.

В сложных (многостадийных) реакциях как частные порядки, так и общий порядок редко совпадают со стехиометрическими коэффициентами, поскольку отражают суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ. Вполне очевидно, что для таких реакций, состоящих из нескольких стадий, скорость всего процесса будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. Такая стадия называется лимитирующей. При этом кинетическое уравнение реакции отражает, в первую очередь, кинетические закономерности лимитирующей стадии, и её установление является одной из наиболее важных практических задач кинетического исследования.

3.5. Влияние температуры. Энергия активации процесса.

Известно, что скорость химических реакций очень чувствительна к изменению температуры и увеличивается с её ростом. В кинетическом уравнении эта зависимость отражается константой скорости реакции k , принимающей различные значения при изменении температуры. Впервые количественная зависимость скорости реакции от температуры была установлена Вант-Гоффом ориентировочно в 1884 г. и известна, как

правило Вант-Гоффа: При повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость реакции возрастает от двух до четырёх раз.

Математически эта зависимость может быть представлена в виде:

$$g_2 = g_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где g_2 и g_1 – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 , соответственно;
 γ – температурный коэффициент реакции, принимающий для большинства реакций значения от 2 до 4. однако это правило отражало лишь эмпирическую зависимость скорости реакции от температуры, не объясняя её причин. Впервые такое объяснение было сделано в 1889 г. шведским учёным С. Аррениусом которая состояла в том, что в эффективном столкновении принимают участие лишь *активные молекулы*, т.е. частицы, энергетический запас которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции. Эта величина получила название *энергии активации реакции* Еакт. В соответствии с этим, зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлена в виде уравнения

Аррениуса: $k = z \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

где k – константа скорости реакции;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 кДж/моль·К;

z – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор, зависящий от числа столкновений молекул в единицу времени;

Еакт – энергия активации процесса, кДж/моль.

В настоящее время под *энергией активации* понимается энергия, необходимая для перехода реагентов в состояние активированного комплекса. Молекулы же, энергия которых достаточна для образования активированного комплекса, называются активными

3.6. Химическое равновесие.

Все химические реакции можно разделить на *необратимые и обратимые*. Необратимые реакции протекают до конца, т.е. до полного израсходования одного из реагентов.

Это означает, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и обратном направлении. С точки зрения химической кинетики, для равновесия характерно равенство скорости прямого и обратного процессов, $v_{пр} = v_{обр}$. Это равенство называют кинетическим условием равновесия. В качестве примера рассмотрим обратимую гомогенную (протекающую в растворе) химическую реакцию общего вида:

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$. На основе отмеченного выше постулата, скорость прямой реакции запишется как: $v_{пр} = k_{пр}[A]^a[B]^b$, скорость обратной реакции, соответственно, как $v_{обр} = k_{обр}[C]^c[D]^d$. При $v_{пр} = v_{обр}$ будут равны и правые части $k_{пр}[A]^a[B]^b = k_{обр}[C]^c[D]^d$. Преобразуем данное

уравнение до вида $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}=[C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$. Отношение двух постоянных $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ также является постоянной. Эта постоянная служит количественной характеристикой химического равновесия и называется константа равновесия. Обозначим её символом **K**. Поскольку в состоянии равновесия реагенты расходятся в прямой реакции и образуются в обратной реакции с одинаковой скоростью, то их концентрация при этом не меняется. Это означает, что при равновесии концентрации всех реагентов сохраняются постоянными. Их называют *равновесными концентрациями*. Отсюда окончательно $K = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$

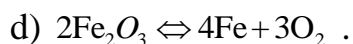
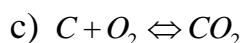
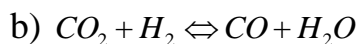
В случае гетерогенных равновесных реакций концентрации веществ, находящихся в твёрдом состоянии, в уравнение константы гетерогенного равновесия не входят. Они как бы «спрятаны» в символе **K**. Это правило является основной особенностью гетерогенных процессов реакций. Например, для гетерогенной реакции, протекающей по схеме:

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, константа равновесия будет равна:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3, v_{\text{обр}} = k_2 \cdot [NH_3]^2, K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Рассмотрим примеры решения задач

Пример 1. Какая из нижеприведённых реакций является гомогенной, какая гетерогенной? Для гетерогенных реакций укажите число фаз. Напишите выражения для скорости прямой реакции, скорости обратной реакции и константы равновесия:



Решение:

a) Гомогенная реакция: $\mathcal{G}_{\text{пр}} = k_1 \cdot [N_2][H_2]^3, \mathcal{G}_{\text{обр}} = k_2 \cdot [NH_3]^2, K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

b) Гомогенная реакция.

$$\mathcal{G}_{\text{пр}} = k_3 \cdot [CO_2] \cdot [H_2], \mathcal{G}_{\text{обр}} = k_4 \cdot [CO] \cdot [H_2O], K_p = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]}$$

c) Гетерогенная реакция с участием двух фаз: твёрдой (углерод) и газообразной фазы

$$(O_2, CO_2). v_{\text{пр}} = k_5 \cdot [O_2], v_{\text{обр}} = k_6 \cdot [CO_2], K_p = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

d) Гетерогенная реакция с участием трёх фаз: газообразной (O_2) и двух

$$\text{твёрдых (Fe, Fe}_2\text{O}_3\text{)}. v_{\text{пр}} = k_7 \left(\frac{\text{т.е. скорость}}{\text{постоянная}} \right), v_{\text{обр}} = k_9 \cdot [O_2]^3, K_p = [O_2]^3$$

Пример 2. Во сколько раз изменится скорость реакции $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$, если

концентрация кислорода увеличится в 3 раза, а температура останется прежней?

Решение: В соответствии с законом действия масс скорость реакции $v = k \cdot [O_2]^3$ (имеется в виду скорость прямой реакции). В выражение скорости входит только концентрация кислорода, ибо эта реакция является гетерогенной. Обозначим концентрацию кислорода до изменения $[O_2]_1 = \alpha$, а после изменения $[O_2]_2 = 3\alpha$; константа скорости реакции является постоянной величиной (зависит только от температуры). Таким образом, скорость реакции увеличится в 27 раз.

Пример 3. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на 25°C ? Температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2$.

Решение: В соответствии с приближенным правилом Вант-Гоффа отношение двух значений констант скорости реакции (при конечной и

начальной температуре) $\frac{K_2}{K_1} = \gamma^{10^{\frac{t_2 - t_1}{10}}}$. В условии задачи не говорится об

изменении концентрации реагирующих веществ (как и обычно в задачах подобного типа). Следовательно, концентрации реагирующих веществ принимаются неизменными поэтому $v_2 / v_1 = k_2 / k_1, v_2 / v_1 = 2,5^{10} = 2,5^{2,5} = 6,25$. Таким образом, скорость реакции возрастает в 6,25 раза.

Пример 4. Вычислить константу равновесия реакции: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, если равновесные концентрации реагентов равны соответственно (моль/л): 0,3; 0,2; 0,06.

Решение: Выражение для константы равновесия этой реакции: $K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$.

Подставляя в это выражение значения равновесных концентраций реагирующих веществ, получим $K_p = \frac{0,06^2}{0,3 \cdot 0,2^3} = 1,5$.

Пример 5. Константа равновесия в гомогенной системе:

$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ при 850°C равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации составляли: $[CO]^0 = 3$ моль/л, $[H_2O]^0 = 2$ моль/л.

Решение. В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы

$$v_{\text{пр}} = k_1[CO] \cdot [H_2O]; v_{\text{обр}} = k_2[CO_2] \cdot [H_2];$$

$$k_1[CO] \cdot [H_2O] = k_2[CO_2] \cdot [H_2];$$

$$K_p = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Предположим, что к моменту установления равновесия образовалось x моль/л CO_2 , тогда, согласно уравнению реакции, количество образовавшегося водорода также составит x

моль/л. При этом столько же молей CO и H_2O израсходуется. Следовательно, равновесные

$[CO_2]_p = [H_2]_p = x$ моль/л; $[CO]_p = (3 - x)$ моль/л; $[H_2O]_p = (2 - x)$ моль/л.

Зная величину константы равновесия, находим значение x :

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2$$

$$5x = 6 \quad x = 1,2$$

Ответ: $[CO_2]_p = [H_2]_p = 1,2$ моль/л; $[CO]_p = 1,8$ моль/л; $[H_2O]_p = 0,8$ моль/л;

Контрольные задачи (раздел 3)

1. Рассчитайте, как изменится скорость прямой реакции $2NO(g) + Cl_2(g) = 2NOCl(g)$, если увеличить давление в 3 раза?
2. Составьте выражение для константы равновесия системы $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. Как изменится скорость реакции образования оксида азота с увеличением концентрации азота в 2 раза?
3. Во сколько раз возрастает скорость реакции $H_2(g) + (CN)_2(g) = 2HCN(g)$ при повышении температуры с 50 до $100^\circ C$, если при нагревании на каждые 10° скорость удваивается?
4. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$, зная, что с повышением температуры от 30 до $70^\circ C$ скорость реакции возрастает в 58 раз?
5. Напишите выражение для константы равновесия систем $CO_2(g) + C(\text{графит}) \rightleftharpoons 2CO(g)$ и $CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$. В какую сторону сместятся равновесия этих систем: а) при повышении температуры б) при понижении давления? Известно, что первая реакция экзотермическая, а вторая – эндотермическая.
6. Напишите выражение констант равновесия для реакций $FeO(k) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(k) + CO_2(g)$ и $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$. Как отразится повышение давления на равновесия этих систем?
7. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15.6 раза?
8. Составьте выражение для константы равновесия для системы $4NH_3(g) + 6O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$ Как следует изменить а) концентрацию аммиака б) давление, чтобы сместить равновесие вправо.
9. Какими изменениями температуры, давления водяного пара можно повысить выход водяного газа $C(\text{уголь}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

10. Вычислить температурный коэффициент, зная, что при повышении температуры на 60° скорость реакции возрастает в 729 раз.

IV. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

По современным квантовомеханическим представлениям движение электрона в атоме описывается волновым уравнением Шредингера. Оно представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных 2-го порядка относительно волновой функции ψ по переменным x , y и z в трехмерном пространстве. Величина ψ^2 характеризует вероятность нахождения электрона в описываемой области или точке пространства. Для атома водорода уравнение Шредингера имеет точное решение и называется атомной, или электронной орбиталью, а также волновой функцией ψ . Она характеризуется тремя квантовыми числами: главным n , орбитальным или азимутальным l и магнитным m . Кроме того, существует также спиновое квантовое число m_s , которое принимает два значения $+1/2$ и $-1/2$. Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, 3 называются в соответствии с символикой атомной спектроскопии s -, p -, d - и f -орбиталями. Заполнение электронных оболочек атомов происходит в порядке увеличения энергии атомных орбиталей. При этом должны выполняться принцип Паули и правило Хунда. Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух и более электронов, обладающих четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Правило Хунда утверждает, что атом принимает такую электронную конфигурацию, при котором суммарный спин электронов имеет максимальное значение. Порядок заполнения атомных орбиталей определяется правилами Клечковского.

Первое правило Клечковского: Заполнение электронами атомных орбиталей происходит в порядке увеличения суммы $(n + l)$ главного и орбитального квантовых чисел.

Второе правило Клечковского: При одинаковых значениях $(n + l)$ заполнение электронами атомных орбиталей происходит в порядке возрастания главного квантового числа.

Пример 1. Напишите электронную формулу атома элемента и назовите его, если значение квантовых чисел элементов наружного электронного слоя следующие: $n=4, l=1, m_l=-1, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=0, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=1, m_s=+1/2$.

Решение. Состояние каждого электрона наружного энергетического уровня определяется следующим набором квантовых чисел

№ электрона	Квантовые числа			
	n	l	m_l	m_s
1-й электрон	4	1	-1	+1/2

2-й электрон	4	1	0	+1/2
3-й электрон	4	1	+1	+1/2

Главное квантовое число равно четырем, следовательно, электроны находятся на 4-м энергетическом уровне. Орбитальное квантовое число определяет форму орбитали. Если $l=1$, то орбиталь называется р-орбиталью, следовательно, три электрона находятся на р-подуровне 4-го энергетического уровня. Магнитное квантовое число m_l (-1, 0, +1) определяет ориентацию орбитали в пространстве. На всех трех р-орбиталях (p_x , p_y , p_z) находится по одному электрону ($m_s=+1/2$). Наружный энергетический уровень атома этого элемента содержит пять электронов: $\dots 4s^2 4p^3$. Такую электронную конфигурацию наружного энергетического уровня имеет атом мышьяка As, электронная формула которого следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

Пример 2. Какой подуровень будет заполняться раньше а) 4s или 3d б) 5s или 4p а) по первому правилу Клечковского подуровень 4s ($n = 4, l = 0, n + l = 4$) будет заполняться раньше чем 3d ($n = 3, l = 2, n + l = 5$), б) по второму правилу Клечковского 5s подуровень будет заполняться после 4d подуровня, у них одинаковые значения сумм $n + l$.

4.1. Периодический закон Д.И. Менделеева

Современная формулировка Периодического закона: «Свойства простых тел, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов их ядер».

Периодическая система элементов состоит из 7 периодов и восьми вертикальных столбцов. Они образуют 8 групп элементов (главных и побочных), сходных по своим химическим свойствам. Период – это совокупность элементов, которая начинается с водорода или щелочного металла, и заканчивается благородным газом. В периодах при движении слева направо происходит постепенное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических свойств. Параметрами, характеризующими металлические свойства элементов (легкость отдачи электронов) и неметаллические свойства (легкость присоединения электронов) являются энергия ионизации, энергия сродства к электрону и относительная электроотрицательность. Энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома. Наименьшими значениями энергии ионизации обладают щелочные металлы, наибольшими – благородные газы. Энергия сродства к электрону – это энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. Наибольшими значениями энергии сродства к электрону обладают галогены. Металлы электронов не присоединяют, поэтому для них значение этого параметра близко к нулю или меньше нуля. Электроотрицательность – это способность атома элемента оттягивать к себе общую электронную пару.

Наибольшими значениями электроотрицательности обладают фтор (4,0) и кислород (3,5), наименьшим – цезий (0,7).

Пример 3. У какого из элементов пятого периода – молибдена или теллура сильнее выражены металлические свойства?

Решение:

Молибден ($Z=42$) электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ относится к d-элементам V периода. Теллур ($Z = 52$) электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$ относится к p-элементам V периода. На внешнем 5s уровне атома молибдена находится 1 электрон, который он может отдавать. На внешнем 5p уровне атома теллура находятся 4 электрона. До получения устойчивой электронной оболочки ближайшего благородного газа ксенона ему не хватает двух электронов. Поэтому у атома молибдена меньшие по сравнению с атомом теллура значения электроотрицательности и энергии ионизации. Отсюда вытекает, что склонность к отдаче электронов, которые и являются мерой металлических свойств, выше у молибдена. Наоборот, склонность к присоединению электронов, которая является мерой неметаллических свойств, больше у теллура.

Пример 4. Исходя из положения элемента в периодической системе выявить, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $Sr(OH)_2$ или $Mn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ или $Ni(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ или $Zn(OH)_2$.

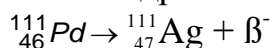
Решение: Чем больше выражены металлические свойства у элемента, образующего гидроксид, тем более сильным основанием он будет, поэтому $Sr(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Mn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Ni(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Zn(OH)_2$.

Пример 5. Определение типа радиоактивного распада на основе баланса между массами и зарядами исходных частиц и конечных продуктов.

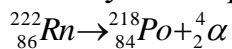
Задача. Какой тип радиоактивного превращения имел место в следующих переходах ядер:



Решение. В случае *a* масса ядра сохраняется, но порядковый номер, а следовательно заряд ядра атома увеличивается на 1. Такая ситуация соответствует β -распаду, поскольку в силу закона сохранения заряда увеличение заряда ядра атома на 1 должно быть сбалансировано единичным отрицательным зарядом, носителем которого является электрон (β -частица). В то же время масса электрона пренебрежимо мала по сравнению с массой любого из нуклонов (протон или нейтрон), и β -распад не приводит к изменению ядра атома:



В случае β масса полученного в результате ядерной реакции атома полония больше массы исходного радона на 4 единицы, а заряд ядра в результате ядерной реакции снижается на 2. Такое различие в массе и заряде соответствует выбросу α -частицы:

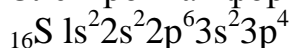


Пример 4. Составьте электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 4, 16, 22. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов. Какие электроны являются валентными? Постоянную или переменную валентность имеют эти элементы? Определите суммарный спин этих элементов в нормальном состоянии.

Решение. Электронные формулы изображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням. При записи электронной формулы вначале ставится номер уровня, затем буквенное обозначение подуровня, в виде степени указывается число электронов, имеющих на данном подуровне. Число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Число уровней, на которых располагаются электроны данного элемента, соответствует номеру периода. Последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом. В этом случае устойчивость электронной системы будет максимальной и связь электронов с ядром - наиболее прочной. Увеличение энергии и соответственно заполнение энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания суммы значений квантовых чисел ($n+l$) а при равной сумме значений ($n+l$) сначала заполняется подуровень с меньшим значением n (правило Клечковского), что соответствует для многоэлектронного атома следующей последовательности: $1s < 2s > 2p < 3s < 3p < 4s < 3d > 4p < 5s < 4d < 6s > (5d^1) < 4f < 5d < 6p < 7s < (6d) < 5f < 6d < 7p$

Элемент с порядковым номером 4 - бериллий, расположен во втором периоде, следовательно, 4 электрона расположены на двух энергетических уровнях. Электронная формула атома бериллия: ${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2$.

Элемент с порядковым номером 16 - сера, расположен в третьем периоде, следовательно, 16 электронов расположены на трех энергетических уровнях. Электронная формула атома серы

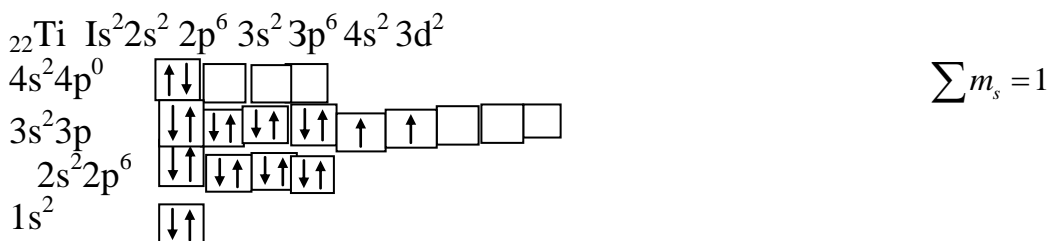
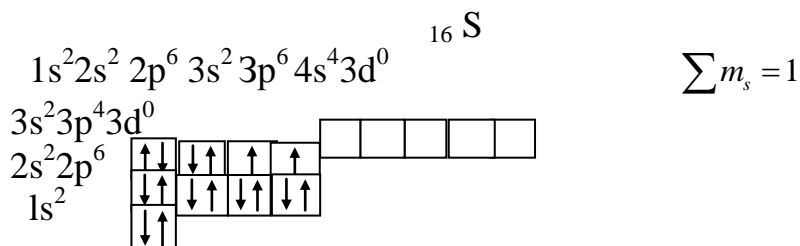
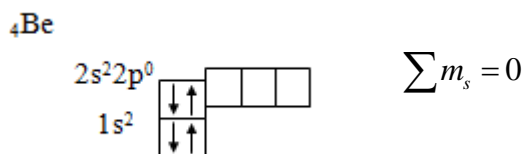


Элемент с порядковым номером 22 - титан, расположен в четвертом периоде, следовательно, 22 электрона расположены на четырех энергетических уровнях. Заполнение электронами энергетических подуровней в атоме титана в соответствии с принципом наименьшей энергии.

${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. После 3p-подуровня заполняется 4s подуровень ($n+l = 4+0 = 4$), затем 3d подуровень ($n+l = 3+2 = 5$). При составлении электронной формулы возможна такая запись: сначала последовательно записать все состояния электронов с меньшим значением n , (в атоме титана с

$n = 3$), а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением n (в атоме титана $n=4$). Электронная формула атома титана: ${}_{22}\text{Ti} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

Электронно-графические формулы атомов бериллия, серы и титана:



Пример5 . Напишите электронную формулу атома элемента и назовите его, если значение квантовых чисел элементов наружного электронного слоя следующие: $n=4, l=1, m_l=-1, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=0, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=1, m_s=+1/2$.

Решение. Состояние каждого электрона наружного энергетического уровня определяется следующим набором квантовых чисел

№ электрона	Квантовые числа			
	n	l	m_l	m_s
1-й электрон	4	1	-1	+1/2
2-й электрон	4	1	0	+1/2
3-й электрон	4	1	+1	+1/2

Главное квантовое число равно четырем, следовательно, электроны находятся на 4-м энергетическом уровне. Орбитальное квантовое число определяет форму орбитали. Если $l=1$, то орбиталь называется р-орбиталью, следовательно, три электрона находятся на р-подуровне 4-го энергетического уровня. Магнитное квантовое число m_l (-1, 0, +1) определяет ориентацию

орбитали в пространстве. На всех трех p-орбиталях (p_x , p_y , p_z) находится по одному электрону ($m_s=+1/2$). Наружный энергетический уровень атома этого элемента содержит пять электронов: $\dots 4s^2 4p^3$. Такую электронную конфигурацию наружного энергетического уровня имеет атом мышьяка As, электронная формула которого следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

Контрольные задачи (раздел 4)

1. Чему равно максимальное число электронов на первом и втором внешнем энергетическом уровне? Какие подуровни занимают эти уровни?
2. Составьте электронные формулы атомов хрома и теллура. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся их валентные электроны.
3. Структура валентного электронного слоя атомов элементов выражается формулой: а) $5s^2 5p^5$ б) $3d^3 4s^2$. Определить порядковые номера и название указанных элементов.
4. У какого из p-элемента IV группы – германия или свинца сильнее выражены неметаллические свойства? Какой из водородных соединений этих элементов является более сильным восстановителем?
5. Распределите электроны в энергетических ячейках селена и кислорода. Объясните, почему селен проявляет переменную валентность, а кислород – постоянную.
6. Составьте электронные формулы кремния и родия. Какой из них относится к d-элементам?
7. Распределите валентные электроны в энергетических ячейках атомов фтора и йода. Объясните, почему фтор проявляет постоянную валентность, а йод – переменную валентность?
8. Почему марганец проявляет металлические свойства, а бром – неметаллические. Ответ дать исходя из строения атомов этих элементов.
9. Составьте электронные формулы титана и мышьяка. На каких подуровнях расположены их валентные электроны. Какой из них относится к d-элементам?
10. Составьте электронные формулы атомов железа и серы. На каких валентных подуровнях расположены их валентные электроны. Какой из них относится к p-элементам?

V. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь возникает в процессе взаимодействия атомов, ионов, свободных радикалов и других частиц, который приводит к образованию молекул, молекулярных ионов, полимеров и других веществ более сложной

структуры. Обязательным условием образования устойчивой химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы. Основными видами химической связи является ковалентная и ионная связи.

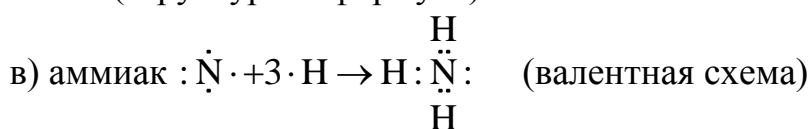
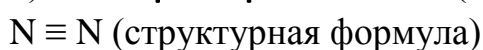
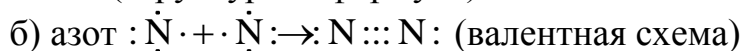
Ковалентная связь – это химическая связь между атомами, осуществляемая общей для этих атомов парой электронов, которые имеют противоположно направленные спины (метод валентных связей).

Ионная связь – это химическая связь, возникающая за счет электростатического притяжения противоположно направленных ионов. Ковалентная связь может быть неполярной, если молекула состоит из одинаковых атомов или полярной, если в молекуле находятся атомы разных химических элементов. В реальных молекулах, молекулярных ионах, полимерах и других веществах химические связи, как правило, имеют промежуточный тип между чисто ионными и чисто ковалентными связями.

Строение молекул можно изображать в виде схем и структурных формул. В валентных схемах учитываются только валентные электроны атомов, образующих молекулы, причем каждый электрон изображается точкой. В структурных формулах каждая пара электрона соответствует одной ковалентной связи и изображается в виде черточки. Для описания структуры молекул используется также концепция гибридизации. Согласно ей химические связи в молекулах образуются электронами гибридных орбиталей, которые образуются при смешении атомных орбиталей, причем число гибридных орбиталей равно суммарному числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, из одной s- и одной p-орбитали атомной орбитали образуются две sp-гибридные орбитали, из одной s- и двух p-атомных орбиталей образуются три sp²-гибридные орбитали. Из одной s и трех p-атомных орбиталей образуются четыре sp³-гибридные атомные орбитали.

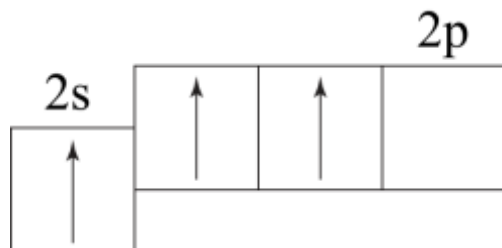
Пример 1. Изобразить валентные схемы и структурные формулы молекул водорода, азота и аммиака.

Решение: Напишем уравнение образования этих молекул из атомов, в каждом из которых изобразим валентные электроны в виде точек. На этом основании вначале получаем валентные схемы молекул данных веществ, а, затем, путем замены пар электронов на ковалентные связи, получаем их структурные формулы





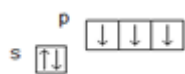
Пример 2. Объяснить, почему молекула BF_3 имеет форму правильного треугольника. Атом бора ($z = 5$), электронная формула $1s^2 2s^2 2p^2$ имеет валентные $2s$ и $2p$ атомные орбитали. В его возбужденном состоянии, показанном на схеме



вместо одной $2s$ и двух $2p$ атомных орбиталей атома бора образуются три sp^2 – гибридные орбитали. За счет sp^2 – гибридизации молекула BF_3 имеет форму правильного треугольника, где угол между связями B-F равен 120° .

Пример 3. Как измеряется полярность химической связи в молекулах NH_3 , PH_3 , AsH_3 ? Составьте электронную схему строения молекулы PH_3 . Как она построена?

Решение. При переходе от азота к мышьяку электроотрицательность элементов уменьшается. Смещение электронной пары (области перекрывания электронных облаков) происходит в меньшей степени. Полярность связи уменьшается. На внешнем электронном уровне атома фосфора пять электронов: два в s -состоянии, три в p -состоянии. Электронная структура фосфора может быть записана: $..3s^2 3p^3$ или графически:

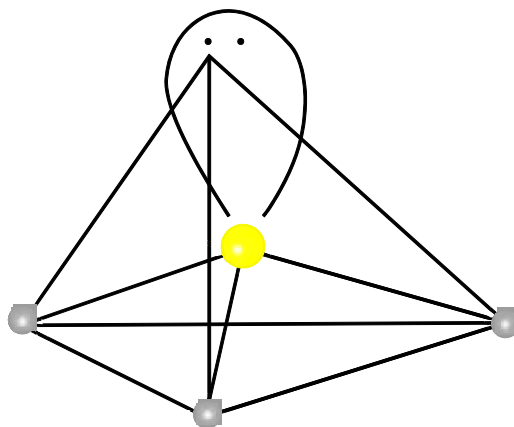


В атоме фосфора три неспаренных электрона, которые образуют связи с электронами атомов водорода:



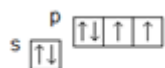
p -орбитали атома фосфора, принимающие участие в образовании связи, расположены вдоль пространственных осей координат. Молекула PH_3 имеет пирамидальную форму:

Рис. 7: PH_3

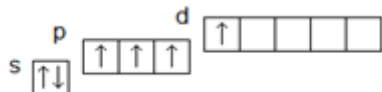


Пример 2. Объяснить с помощью электронной структуры способность серы проявлять валентные состояния 2, 4, 6.

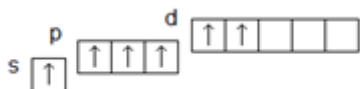
Решение. Электронную структуру внешнего электронного уровня серы, можно графически выразить следующим образом:



В невозбужденном состоянии сера содержит два неспаренных электрона, следовательно, может проявлять валентность, равную двум. Однако, на третьем энергетическом уровне имеется еще d-подуровень, следовательно, спаренные p-электроны могут разъединиться, после чего приобретает следующая структура:



В этом случае имеется четыре неспаренных электрона, в соответствии с чем валентность серы может быть равна четырем. При разъединении s-электронов на внешнем уровне становится шесть неспаренных электронов, в соответствии с этим высшая валентность серы равна шести (номеру группы)



Пример 3. Разберите строение иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Укажите донор и акцептор. Как объяснить тетраэдрическое строение иона?

Решение. Электронная конфигурация иона Zn^{2+} следующая:

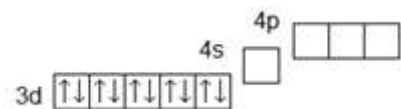
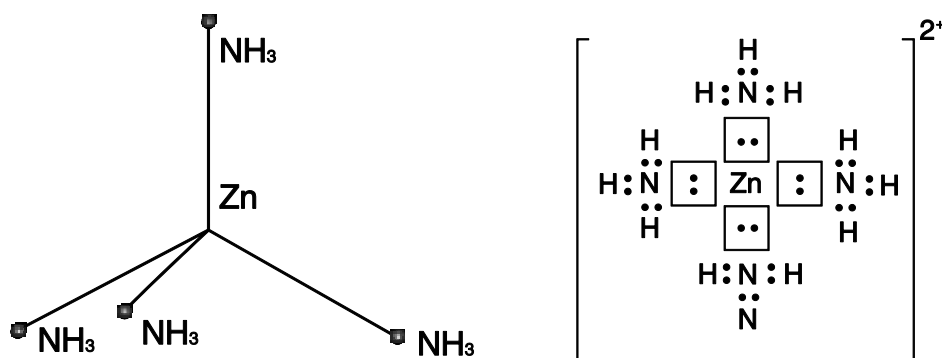


Рис. 8: конфигурация иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:



На последнем уровне имеются свободные квантовые ячейки, которые являются акцепторами электронов. Смещение (гибридизация) одного s и трех p -облаков дает симметричную тетраэдрическую форму иона. Молекулы NH_3 содержат кроме трех связевых электронных пар (общие электронные пары, образованные атомами азота и водорода) еще неподеленные электроны азота, не принимающие участие в образовании с водородом. Атомы азота будут служить донорами электронов.

Контрольные задачи (раздел 5)

1. Какой тип химической связи имеют молекулы $CaCl_2$, H_2O , F_2 , NaI ? Назовите атомы, к которым смещены электронные пары.
2. Как изменяется полярность химической связи в молекулах галогеноводородов с увеличением порядкового номера галогенов? Дайте мотивированный ответ.
3. Изобразите схемы строения молекул Cl_2 , H_2 , $BaBr_2$. Назовите тип химической связи в каждой из них.
4. Как можно объяснить, что молекула ацетилена имеет линейную форму, а молекула метана – форму правильного тетраэдра?
5. Какой тип химической связи имеют молекулы KCl , O_2 , CO_2 ? Назовите атомы, к которым смещены электронные пары.
6. Как можно объяснить октаэдрическую форму молекулы SF_6 ?
7. Изобразите схемы строения молекул CH_4 , CS_2 , CCl_4 . Какой тип химической связи осуществляется в каждой из них?
8. Какая из молекул HCl , HBr , HI имеет наибольший дипольный момент? Почему? Составьте электронную схему строения молекулы NH_3 . Как она построена?
9. Что служит мерой полярности ковалентной связи? Составьте электронные схемы строения молекул N_2 , H_2S , HI . Какие из них являются диполями? Как построена молекула H_2S ?
10. Как метод валентных связей объясняет линейное строение $BeCl_2$ и тетраэдрическое - CH_4 ?

VI. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Важнейшей количественной характеристикой растворов является состав раствора, который выражается при помощи концентраций. Концентрация раствора – количество растворённого вещества, содержащееся в определённой массе или объёме раствора, т.е. показывает отношение вещества к массе или объёму раствора. Концентрация может выражаться в безразмерных единицах (массовая доля, мольная доля и др.) и размерных единицах.

В бинарных растворах часто существует однозначная зависимость между плотностью раствора и его концентрацией (при данной температуре). Это даёт возможность определять на практике концентрации важных растворов с помощью денсиметра (ареометра): спиртометра, сахариметра, лактометра. Некоторые ареометры проградуированы не в значениях плотности, а непосредственно концентрации раствора (спирта, жира в молоке, сахара). Часто для выражения концентрации (например, серной кислоты в электролите аккумуляторных батарей) пользуются просто их плотностью.

Существует много способов выражения концентрации растворов.

Использование того или иного способа диктуется областью использования (технология, бытовые условия, научные исследования) и необходимой точностью. Так, например, массовая доля (“Процентная концентрация”) чаще используется в быту и нехимических технологиях, моляльность, мольная доля – в физико-химических исследованиях; молярная, эквивалентная концентрация, титр в аналитической химии.

1. Массовая доля растворённого вещества – это отношение массы растворённого вещества (m) к общей массе раствора ($m_{p-ра}$):

$$\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

где m_1 – масса растворённого вещества (г), m_2 – масса растворителя (г), $m_{p-ра} = m_1 + m_2$, отношение может быть выражено в процентах:

$$C_{\%(\text{масс})} = \frac{m_1}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Способы выражения концентрации растворов

Свойства раствора зависят от свойств растворителя и количества (концентрации) растворяемых веществ.

Существуют следующие способы выражения концентрации растворов:

1. ω – (массовая доля) – масса вещества, в 100 г раствора

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{p-ра}} 100\% \quad m_{p-ра} = m_{\text{растворителя}} + m_{\text{вещества}}$$

2. (C_M) *Молярная концентрация* или молярность – число г-моль вещества в 1 литре раствора

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V(\text{л}) \cdot M_{\text{в-ва}}} \text{ г-моль / л}$$

3. (C_N) *Эквивалентная концентрация* или нормальность – число грамм моль эквивалента вещества в 1 литре раствора

$$C_N = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V(\text{л}) \cdot M_{\text{в-ва}}^{\text{э}}}; \text{ г-моль / л}; \quad C_M - \text{молярность} - \text{число г-молей вещества}$$

в 1000 г растворителя

4. C_N – *мольная доля вещества* – отношение числа молей вещества (v) к суммарному числу молей раствора

$$C_N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{v_{\text{в-ва}} + v_{\text{р-рит}}}; \quad v_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \quad v_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}}$$

Возможны следующие типы задач со взаимным пересчетом различных видов концентраций.

Пример. рассчитать молярность, нормальность и моляльность 10 %- ного раствора H_3PO_4 с $\rho = 1,066$ г/мл.

Решение

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г / моль} \quad M^{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M}{3} = 32,7 \text{ г / моль}$$

$$C_M = \frac{10\rho\omega \%}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{10 \cdot 1,066 \cdot 10}{98} = 1,088 \text{ моль / л}$$

$$C_N = \frac{10\rho\omega \%}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{э}}} = \frac{10 \cdot 1,066 \cdot 10}{32,7} = 3,26 \text{ моль / л}$$

$$C_N = \frac{10\rho\omega \%}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{э}}} = \frac{10 \cdot 1,066 \cdot 10}{32,7} = 3,26 \text{ моль / л}$$

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{10 \cdot 1000}{98 \cdot 90} = 1,134 \text{ моль / кг}$$

Пример 1. Определить массовую долю хлорида калия в растворе, содержащем 0,053 кг KCl в 0,5 л раствора. Плотность раствора $\rho = 1063 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Масса раствора KCl равна произведению объёма раствора (V) на его плотность (ρ): $m = \rho \cdot V$. Тогда

$$\omega = \frac{m}{\rho \cdot V}, \text{ а } C_{\%(\text{масс})} = \frac{m}{\rho \cdot V} \cdot 100\%.$$

Следовательно, массовая доля KCl в растворе составит:

$$\omega = \frac{0,053}{1063 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \approx 0,10$$

$$C_{\%(\text{масс})} = \frac{0,053 \cdot 100}{1063 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \approx 10\%$$

2. Объёмная доля – отношение объёма растворённого вещества (V_1) к сумме объёмов компонентов до приготовления раствора ($V_1 + V_2$).

$$\varphi = \frac{V_1}{V_1 + V_2}; C_{\%(\text{об})} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot 100\%$$

Объёмная доля (объёмное содержание) газа в газовой смеси – часть объёма газовой смеси, которую занимало бы содержащееся в ней количество данного газа при той же температуре и парциальном давлении, равном общему давлению газовой смеси; эта величина может быть выражена в долях единицы или в процентах.

Пример 2. Сколько молей кислорода находится в 1 л воздуха, если объёмное содержание его составляет 21% (условия нормальные)?

Решение. При нормальных условиях кислород, содержащийся в 1 л воздуха, займёт объём:

$$V_{O_2} = \frac{C_{\%(\text{об})} \cdot V_{\text{возд.}}}{100}; V_{O_2} = \frac{21 \cdot 1}{100} = 0,21 \text{ л}$$

Зная молярный объём кислорода (22,4 л), вычисляем число молей:
1 моль занимает объём 22,4 л

X моль занимает объём 0,21 л $X = \frac{0,21 \cdot 1}{22,4} = 0,093 \text{ моль}(O_2)$

3. Молярная доля – отношение количества вещества (или раствора) к сумме количеств всех веществ, составляющих раствор (χ):

$$\chi = \frac{n_1}{n_1 + N}$$

где n_1 – количество моль растворённого вещества, а N – количество моль растворителя.

Сумма молярных долей всех компонентов равна 1.

Пример 3. Рассчитать молярные доли глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и воды в 36% (масс.) водном растворе глюкозы.

Решение. В 100 г 36% (масс.) раствора глюкозы содержится 36 г глюкозы и 64 г воды ($\chi = \frac{n_1}{n_1 + N}$);

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{36}{180} = 0,20 \text{ моль}$$

$$N_{H_2O} = \frac{64}{18} = 3,56 \text{ моль}$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} + N_{H_2O} = 0,20 + 3,56 = 3,76 \text{ моль}$$

$$\chi_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + N_{H_2O}} = \frac{0,20}{3,76} = 0,053$$

$$\chi_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{n_{C_6H_{12}O_6} + N_{H_2O}} = \frac{3,56}{3,76} = 0,947$$

n = количество моль растворенного вещества
 N = количество моль растворителя

4. Молярная концентрация или молярность (C_M или M) показывает сколько моль растворённого вещества содержится в одном литре раствора и выражается в моль/л или моль/дм³

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

где n – количество моль растворённого вещества, m – масса растворённого вещества, M – молярная масса растворённого вещества, V – объём раствора.

Пример 4. Какова масса NaOH, содержащегося в 0,2 л раствора, если молярная концентрация раствора 0,2 моль/л.

Решение. NaOH = 40 г. Масса NaOH, содержащегося в растворе:

$$m = C_M \cdot M_{NaOH} \cdot V = 0,2 \cdot 40 \cdot 0,2 = 1,6 \text{ г}$$

5. Моляльная концентрация (C_m) – отношение количества растворённого вещества (г), m_2 – масса растворителя (г), M – молярная масса вещества. (г/моль).

$$C_m = \frac{m_{NaOH} \cdot 1 \text{ кг}}{M_{NaOH} \cdot m_{эфира}} \text{ моль / кг}$$

Пример 5. В каком количестве эфира надо растворить 3,04 г анилина $C_6H_5NH_2$, чтобы получить раствор, моляльность которого 0,3 моль/кг.

Решение:

$$C_m = \frac{m_{C_6H_5NH_2} \cdot 1 \text{ кг}}{M_{C_6H_5NH_2} \cdot m_{эфира}} \text{ моль / кг}$$

$M(C_6H_5NH_2) = 96,13 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Масса растворителя (эфира) равна:

$$m_{эфира} = \frac{m_{C_6H_5NH_2} \cdot 1 \text{ кг}}{C_m \cdot M_{C_6H_5NH_2}} = \frac{3,04 \times 1 \text{ кг}}{96,13 \times 0,3} = 0,109 \text{ кг}$$

6. Молярная концентрация эквивалента (или нормальность) – показывает сколько моль – эквивалентов растворённого вещества содержится в одном литре раствора и обозначается C_N или N размерность моль/экв*л или моль/л

$$C_N = \frac{m}{M^э \cdot V}$$

C_N – молярная концентрация эквивалента, $M^э$ – молярная масса эквивалента вещества, m – масса вещества, V – объём раствора (л).

Пример 6. Определить эквивалентную концентрацию (молярную концентрацию эквивалента) раствора хлорида железа (III), если в 0,3 л раствора содержится 32,44 г $FeCl_3$.

Решение. Молярная масса эквивалента $FeCl_3$ равна:

$$M^{\circ} = \frac{M}{3} = \frac{162,206}{3} = 54,07 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

молярная концентрация эквивалента FeCl_3 равна:

$$C_N = \frac{32,44}{54,07 \cdot 0,3} = 2 \frac{\text{моль} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}} (2 N.).$$

7. Массовая концентрация (титр) – отношение массы растворенного вещества (граммов) к объёму раствора. Обычно пользуются кратной единицей г/л.

Титр – краткая массовая концентрация, г/мл $T = \frac{m}{V}$

где m – масса вещества (г), V – объём раствора (мл)

Пример 7. Определить титр 0,01 н. КОН.

Решение. В 1л 0,01 н. КОН содержится 0,56г КОН (молярная масса эквивалента равна 56 г/моль). Титр раствора равен:

$$T = \frac{0,561}{1000} = 0,000561 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

Пример 8. Имеется 15% водный раствор H_2SO_4 с плотностью $\rho = 1,1$ г/мл. найти: а) молярность б) нормальность в) моляльность г) мольную долю H_2SO_4

Решение.

Масса 1 л раствора = $1,1 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1100 \text{ г}$

Массовая доля $\text{H}_2\text{SO}_4 = 15\%/100\% = 0,15$

Масса H_2SO_4 в 1 л раствора = $1100 \text{ г} \cdot 0,15 = 165 \text{ г}$.

Молярная масса H_2SO_4 $M = 1 \cdot 2 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль}$

Число молей сложного вещества = $\frac{\text{Масса сложного вещества}}{\text{Молярная масса сложного вещества}}$

Отсюда молярность $C_M = \frac{165}{98} = 1,68 \text{ моль/л}$

Число $\frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{ЭКВ}}$ вещества = $\frac{\text{Масса вещества}}{\text{молярная масса эквивалента вещества}}$

Поскольку для H_2SO_4 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$, то

нормальность $C_N = \frac{165}{49} = 3,36 \frac{\text{г/моль} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}}$ или 3,36 N

Масса воды в 1 л раствора = $1100 \text{ г} - 165 \text{ г} = 935 \text{ г}$

935 г воды – 165 г H_2SO_4

1000 г воды – y г H_2SO_4

$y = \frac{1000 \cdot 165}{935} = 176,47 \text{ г}$

$$\text{Моляльность } C_m = \frac{176,47}{98} = 1,80 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18 \text{ г/моль}$$

$$\text{Мольная доля } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{165/98}{935/18+165/98} = 0,031$$

Пример 2. Имеются $V_1 = 500$ мл 110 % водного раствора NaCl с плотностью $\rho_1 = 1,1$ г/мл и $V_2 = 300$ мл 20 % водного раствора NaCl с плотностью $\rho_2 = 1,2$ г/мл. Найти масс.% NaCl в растворе после смешения.

Решение.

$$m_1 = \rho_1 V_1 = 1,1 \text{ г/моль} \cdot 500 \text{ мл} = 550 \text{ г} - \text{масса первого раствора}$$

$$m_2 = \rho_2 V_2 = 1,2 \text{ г/моль} \cdot 300 \text{ мл} = 360 \text{ г} - \text{масса второго раствора}$$

$$m = m_1 + m_2 = 550 + 360 = 910 \text{ г} - \text{общая масса раствора после смешения}$$

$$m_{\text{NaCl}}^{(1)} = 550 \cdot 0,1 = 55 \text{ г} - \text{масса NaCl в первом растворе}$$

$$m_{\text{NaCl}}^{(2)} = 360 \cdot 0,2 = 72 \text{ г} - \text{масса NaCl во втором растворе}$$

$$m_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}}^{(1)} + m_{\text{NaCl}}^{(2)} = 55 + 72 = 127 \text{ г}$$

$$\text{масс.\% NaCl в растворе после смешения} = \frac{127}{910} \cdot 100\% = 14,0 \text{ \% масс}$$

Контрольные задачи (раздел 6)

1. Определить массовую долю CuSO_4 в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 450 г воды.
2. Какое количество $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и сколько воды надо взять для приготовления 2 кг 6 % раствора?
3. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 200 мл 0,25 н раствора этой соли?
4. Сколько миллилитров 2 н раствора серной кислоты потребуется для приготовления 500 мл 0,5 н раствора?
5. Найти массовый % азотной кислоты в растворе, полученном при разбавлении 500 мл 32 % раствора HNO_3 (плотность 1,2 г/мл) 1 литром воды?
6. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора H_3PO_4 ?
7. Найти массовый % NaOH в его 2н растворе с плотностью 1,08 г/мл.
8. Какова нормальность 20%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,102 г/мл?
9. Сколько миллилитров 38%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,19 г/мл нужно взять для приготовления 2 л 2н раствора этой кислоты?
10. Чему равна нормальность 36,5%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,18 г/мл?

VII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Закон Вант-Гоффа (расчет осмотического давления)

$$P_{\text{осм}} = C_M RT$$

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими

1. Первый закон Рауля

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_0 + n_1}$$

P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя

P – давление насыщенного пара над раствором неэлектролита

n_1 – число молей растворенного неэлектролита

n_0 – число молей растворителя

2. Второй закон Рауля

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot m$$

$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{раствора}}^{\text{кип}} - t_{\text{растворителя}}^{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора

$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{растворителя}}^{\text{зам}} - t_{\text{раствора}}^{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора

E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды $E = 0,52^{\circ}$)

K – криоскопическая константа растворителя (для воды $K = 1,86^{\circ}$)

m – моляльность

Законы Рауля и Вант-Гоффа можно использовать для расчета молекулярной массы растворенного неэлектролита. Так, по данным о понижении температуры замерзания раствора ее можно рассчитать по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot G} \quad \text{где } g \text{ – масса растворенного неэлектролита, г}$$

G – масса растворителя, г

Пример 1. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ и 350 г воды при 293°K . Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

Решение

масса раствора = 16 г + 350 г = 366 г объем раствора = 366 г · 1 г/мл = 366 мл

366 мл раствора – 16 г сахарозы

1000 мл раствора – у г сахарозы

$$y = \frac{1000 \cdot 16}{366} = 43,7\text{г}$$

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 12 \cdot 12 + 1 \cdot 22 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г / моль}$$

$$C_M = 43,7 / 342 = 0,128 \text{ моль/л}$$

Отсюда, согласно закону Вант-Гоффа

$$P_{осм} = C_M RT = 0,128 \cdot 8,31 \cdot 293 = 311,7 \text{ кПа.}$$

Пример 2. При растворении 6 г неэлектролита в 120 г воды образуется раствор, замерзающий при температуре $-3,53^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу этого неэлектролита. Криоскопическая константа $K=1,86$.

Решение.

$$\Delta t_{зам} = 0^{\circ} - (-3,53^{\circ}) = +3,53^{\circ}. m_2 = 6 \text{ г. } m_1 = 120 \text{ г.}$$

$$M = \frac{1,86 \cdot 6 \cdot 1000}{3,53 \cdot 120} = 26,3 \text{ г/моль}$$

Контрольные задачи (раздел 7)

1. Каким осмотическим давлением обладает при 0°C раствор, в 1 л которого содержится 1 моль неэлектролита?
2. Вычислите осмотического давления раствора, содержащего 18,4 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в 1 л раствора при 17°C .
3. В 1 л первого раствора содержится 9 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, а в 1 л второго раствора – 17,1 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Изотоничны ли эти растворы?
4. Раствор формалина CH_2O имеет осмотическое давление, равное 454 Па при 0°C . Сколько граммов формалина содержит 1 л раствора?
5. При 25°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,7 г растворенного вещества в 250 мл раствора, равно 20,3 Па. Вычислите молекулярную массу растворенного неэлектролита.
6. Какой из растворов, взятых в одинаковых объемах и содержащих одинаковую массу растворенного вещества, имеет при одинаковой температуре большее осмотическое давление – глюкозы $C_6H_{12}O_6$ или карбамида $CO(NH_2)_2$?
7. При 25°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,7 г растворенного вещества в 250 мл раствора, равно 20,3 Па. Вычислите массу растворенного неэлектролита.
8. Какой из растворов, взятых в одинаковых объемах и содержащих одинаковую массу растворенного вещества, имеет при одинаковой температуре большее осмотическое давление – глюкозы $C_6H_{12}O_6$ или карбамида $CO(NH_2)_2$?
9. Давление пара воды при 80°C равно 47,3 кПа. Вычислите понижение давления пара над раствором, содержащим 0,5 моль растворенного вещества и 50 молей воды.

10. Над раствором, содержащим 5,59 г неэлектролита и 180 г воды, при 80°C давление насыщенного пара воды составляло 47,3 кПа, а давление насыщенного пара над этим раствором – 47,2 кПа. Вычислите молекулярную массу растворенного неэлектролита.

VIII. Дисперсные системы. Растворы электролитов. Свойства растворов электролитов. Гидролиз солей

Растворы солей проводят электрический ток вследствие диссоциации солей на катионы и анионы. Диссоциация становится возможной только благодаря взаимодействию ионов с дипольными молекулами воды.

Результат диссоциации - законы для разбавленных растворов неэлектролитов не работают - вследствие диссоциации увеличивается число частиц. Отсюда появляется изотонический коэффициент i .

$$P = iCRT, \Delta T_{\text{кип.}} = iE_m, \Delta T_{\text{зам.}} = iK_m, \text{ и т.д.}$$

Изотонический коэффициент связан со *степенью диссоциации* электролита α - отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Это уравнение легко вывести, подсчитав увеличение числа частиц. Электролиты делятся на: сильные $\alpha \sim 1$, средние $\alpha \sim 30\%$, слабые $\alpha < 1\%$. Эта классификация является условной по следующим причинам:

1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, соли (сильные электролиты в водных растворах) в органических растворителях бывают слабыми электролитами и даже неэлектролитами.
2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % (10–3 М) и т.д. вплоть до 100 %. Иными словами, слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

Другой показатель – *константа диссоциации*, эта величина не зависит от концентрации раствора. К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия (K) в этом случае называется *константой диссоциации*. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, делённому на равновесную

молярную концентрацию недиссоциированных молекул.
Рассмотрим равновесие в растворе слабого электролита.



Концентрация раствора C моль/л. (aq - в данном случае растворитель, вода, K^+_{aq} , A^-_{aq} ионы в водном растворе.)

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}; \alpha \rightarrow 0,$$

Для очень слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$, получаем:

$$K_d = \alpha^2 C - \text{закон разбавления Оствальда}$$

K_d - константа диссоциации слабого электролита - величина постоянная при данной температуре, следовательно чем больше C , тем меньше α . Степень диссоциации слабого электролита растет с разбавлением.

Для сильных электролитов α близка к 1, константа диссоциации теряет смысл. Количество ионов очень велико и при достаточно большой концентрации может наблюдаться ассоциация ионов. Поэтому для сильных электролитов Льюис ввел понятие кажущейся степени диссоциации и о кажущейся концентрации ионов - активности.

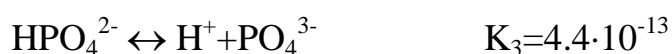
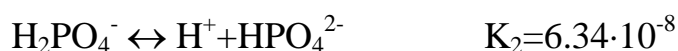
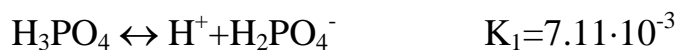
$$a = \gamma C, \text{ где } a - \text{активность, а } \gamma - \text{коэффициент активности.}$$

В разбавленных растворах $a = C$, т.е. γ стремится к 1.

Диссоциация кислот, оснований и солей в воде.

Сильные электролиты диссоциируют нацело: $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$.

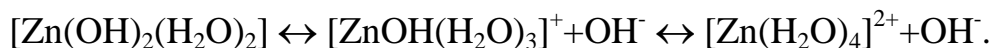
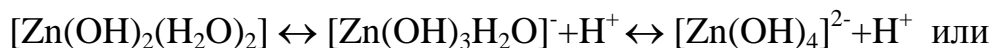
Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Очевидно, что константы диссоциации по различным степеням сильно отличаются друг от друга $K_1 \gg K_2 \gg K_3$. Отсюда существование кислых и основных солей.

Все это мы пишем, не учитывая, что образуются гидратированные ионы. На самом деле происходит следующее:

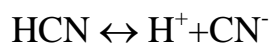
Zn^{2+} в воде $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $Zn(OH)_2$ на самом деле $[Zn(OH)_2(H_2O)_2]$ и его диссоциация как амфотерного электролита происходит следующим образом:



Именно поэтому в растворе мы не получаем Na_2ZnO_2 , а получаем $Na_2[Zn(OH)_4]$.

На степень диссоциации слабого электролита можно влиять

а) разбавлением, как было показано выше; б) введением одноименных ионов



если ввести в раствор CN^- ($NaCN$), то по правилу Ле Шателье равновесие сместится влево и количество ионов водорода уменьшится.

Ионное произведение воды. водородный показатель

Вода - слабый электролит, лишь незначительно диссоциирует на ионы:



Без учета гидратации: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ - вода- амфотерный электролит

Известна константа диссоциации воды:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрацию воды недиссоциированной можно считать постоянной $[H_2O] = 55,56$ моль/л при 25 °С.

$$\text{Но тогда } [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Произведение концентраций водородных и гидроксид-ионов при данной температуре является постоянной величиной, называемой ионным произведением воды K_w или K_{H_2O} . $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w(H_2O) = \text{const}$.

Увеличение $[H^+]$ вызывает уменьшение $[OH^-]$ и наоборот. При этом ни та, ни другая концентрация не будут равны нулю.

Для реакции $H^+_{aq} + OH^-_{aq} = H_2O_{ж}$ $\Delta H = -56$ кДж/моль, диссоциация воды процесс эндотермический, поэтому с увеличением температуры K_w будет возрастать.

Для характеристики кислотности или щелочности среды можно воспользоваться $[H^+]$ или концентрацией $[OH^-]$.

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. В кислой среде $[H^+] > [OH^-]$ или $> 10^{-7}$. В щелочной наоборот.

Для упрощения расчетов лучше пользоваться водородным показателем

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{или} \quad pOH = -\lg[OH^-], \quad \text{Очевидно, что } pH + pOH = 14$$

Буферные растворы - системы, в которых в определенных пределах поддерживается постоянное значение pH при добавлении в них кислоты или щелочи а также при разбавлении.

Рассмотрим раствор, содержащий слабую кислоту (например, уксусную,) и ее соль. В растворе происходит полная диссоциация соли и частичная - слабой кислоты



$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Кислота слабая ($K = 1.8 \cdot 10^{-5}$). В чистом 0.1M растворе легко подсчитать концентрацию водородных ионов

$[H^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} \approx 1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Если к этому раствору добавлен одноименный ион, диссоциация сместилась влево, т.е. $[H^+]$ стала еще меньше. Следовательно, можно считать, что $[CH_3COOH]$ равна концентрации недиссоциированной кислоты C_a , а аниона - концентрации соли (C_s). Тогда:

$$[H^+] = \frac{K \cdot C_a}{C_s}$$

Гидролиз солей

Гидролизом называется обменная реакция веществ с водой. Гидролизу могут подвергаться соединения различных классов - соли, углеводы, белки, жиры, эфиры и т.д.

В неорганической химии гидролиз солей: обменная реакция ионов соли с молекулами воды, в результате которой смещается равновесие диссоциации воды в сторону образования слабого электролита.

Суть во взаимодействии ионов соли с водой - гидратации. Вода - диполь. Гидратация приводит к смещению электронной плотности от воды к катиону, разрыхляется связь О-Н и отрывается протон.. Чем меньше катион и чем больше его положительный заряд, тем в большей степени идет процесс.

Анион с водой реагирует по типу образования водородной связи, которая дестабилизирует его связь с кислородом. Анион - ангидрооснование, его гидрат - акваоснование, которое присоединяет протон.

Чем больше поляризующая способность аниона или катиона, тем в большей степени идет гидролиз.

Гидролизу подвергаются следующие соли:

1. Соль образована катионом сильного основания и слабой кислотой - гидролиз по аниону.

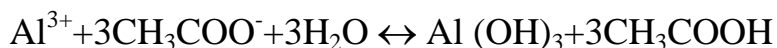


2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой - гидролиз по катиону.



Обратить внимание, что пишем только первую стадию, присоединение одного гидроксила. Вторая стадия не идет, т.к. накопление протонов смещает равновесие влево.

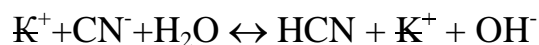
3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой



Гидролиз по катиону и аниону одновременно идет до конца, ацетат алюминия в растворе не существует, выпадает осадок гидроокиси. $\text{pH} \approx 7$ и определяется тем, что сильнее - кислота или основание.

Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой - гидролизу не подвергается, pH=7.

Гидролиз является обратимым, равновесным процессом, например,



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию протонов, и введя постоянную концентрацию воды в константу, получим:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Чем слабее кислота (чем меньше K_a), тем сильнее идет гидролиз.

Для гидролиза по катиону $K_h = K_w / K_b$, где K_b - константа диссоциации слабого основания, а для гидролиза и по катиону и по аниону $K_h = K_w / K_a \cdot K_b$.

Степень гидролиза является отношением числа гидролизированных ионов к общему числу ионов:

$h = C_h / C$, тогда

$$K_h = \frac{hC \cdot hC}{C(1-h)} = \frac{h^2 C}{1-h}$$

Так насколько глубоко идет гидролиз, если он идет только по аниону (или по катиону)?

$$K_{\text{HCN}} = 7.2 \cdot 10^{-10} \quad K_h = 10^{-14} / 7.2 \cdot 10^{-10}$$

если $C = 0.1$ моль/л KCN, то очевидно, что при такой константе $(1-h) \approx 1$, а

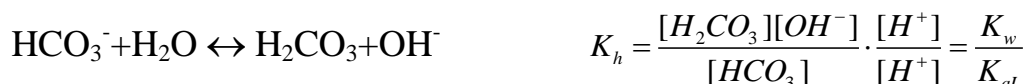
$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{1.39 \cdot 10^{-5}}{0.1}} = 0.012$$

т.е. даже для такой слабой кислоты, степень гидролиза соли невелика - 1.2%.

$[\text{OH}^-]=0.0012$, т.е. $\text{pOH}\approx 3$, $\text{pH}\approx 11$.

Т.е. степень гидролиза мала, но pH сдвигается вполне ощутимо - на 4.

Рассмотрим гидролиз многозарядного иона. Возьмем Na_2CO_3 .



$$K_{aI}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7} \quad K_{hII} = 2.5 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{aII}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \cdot 10^{-11} \quad K_{hI} = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

Вывод: $K_{hI} \gg K_{hII}$, константа, а следовательно, и степень первой стадии гидролиза, много больше последующих.

Способы смещения равновесия гидролиза.

1. Добавление одноименных ионов. $[\text{H}^+]$ подавляет гидролиз по катиону, $[\text{OH}^-]$ подавляет гидролиз по аниону.
2. Из формулы для h видно, что разбавление способствует гидролизу.
3. Гидролиз - реакция, обратная нейтрализации. Нейтрализация - экзотермический процесс. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -56 \text{ кДж}$, следовательно гидролиз - процесс эндотермический. Повышение температуры способствует гидролизу. Гидролиз солей тяжелых металлов.



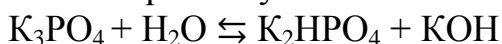
$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$. Образуются катионы BiO^+ , выпадает белый кристаллический осадок.

Соль сильного основания и слабой кислоты

Пример 1. Составить молекулярное и ионное уравнение гидролиза K_3PO_4 .
Решение

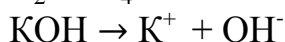
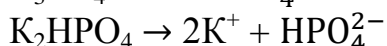
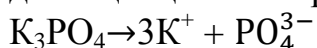
Поскольку слабая кислота H_3PO_4 - трехосновная, гидролиз протекает в 3 степени.

Первая ступень:

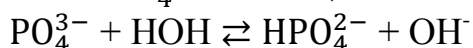
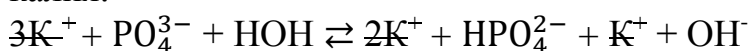


Для получения ионного уравнения напишем диссоциацию на ионы

веществ, являющимися сильными электролитами ($\alpha = 1$) α – степень диссоциации электролита.



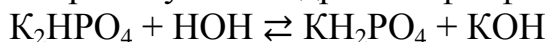
Подставляя вместо трех веществ ионы, на которые они диссоциируют, в молекулярное уравнение гидролиза и сокращая катионы K^+ , которые не изменяются, получаем ионно-молекулярное гидролиза фосфата калия:



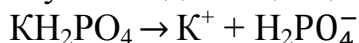
Из ионного уравнения первой ступени гидролиза вытекает, что избыток анионов OH^- , раствор K_3PO_4 будет иметь водородный показатель $\text{pH} > 7$ (щелочная среда), а во-вторых, анион соли претерпевает изменения.

Поэтому первый тип гидролиза называется гидролизом по аниону.

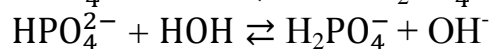
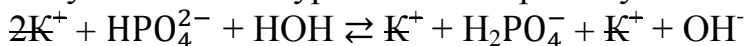
Вторая ступень гидролиза фосфата калия.



С учетом диссоциации дигидрофосфата калия

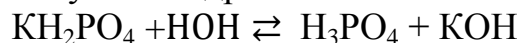


получаем ионное уравнение второй ступени гидролиза

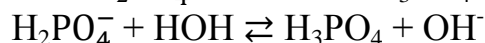
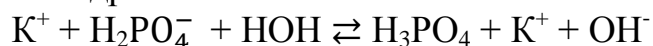


Гидролиз по аниону. $\text{pH} > 7$.

Третья ступень гидролиза



С учетом того, что H_3PO_4 и H_2O – слабые электролиты, диссоциация которых на ионы не учитывается, получаем ионное уравнение третьей ступени гидролиза:



Гидролиз по аниону. $\text{pH} > 7$.

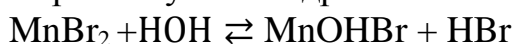
Реально вторая и, особенно, третья ступени гидролиза K_3PO_4 , практически не протекают (степень гидролиза $\beta_1 \gg \beta_2 > \beta_3$). Поэтому при решении таких задач можно ограничиться молекулярным и ионным уравнениями первой стадии гидролиза.

Соль слабого основания и сильной кислоты.

Пример 2. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза MnBr_2 .

Решение

Первая ступень гидролиза

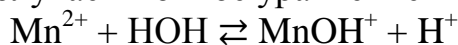


С учетом диссоциации MnBr_2 и MnOHBr и HBr на ионы и сокращая

анионы Br^- .

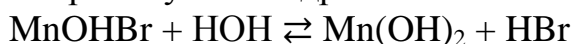


получаем ионное уравнение гидролиза бромида марганца:

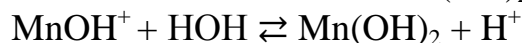
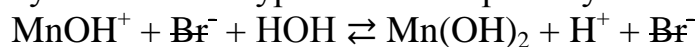


Из ионного уравнения первой степени гидролиза вытекает, то, что, во-первых, раствор MnBr_2 будет иметь $\text{pH} < 7$ (кислая среда), а во-вторых, катион соли претерпевает изменения. Поэтому второй тип гидролиза называется гидролизом по катиону.

Вторая степень гидролиза



С учетом диссоциации на ионы MnOHBr и HBr сокращая затем анионы Br^- получаем ионное уравнение второй степени гидролиза:



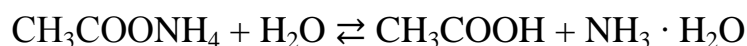
Гидролиз по катиону. $\text{pH} < 7$.

Вторая стадия гидролиза практически не протекает

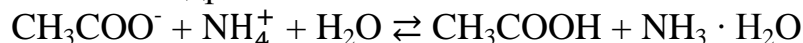
1. Соль слабой кислоты и слабого основания

Пример 3. Составить молекулярное и ионное уравнение гидролиза ацетата аммония.

Решение



С учетом диссоциации ацетата аммония на ионы получаем ионное уравнение его гидролиза



Здесь и катион, и анион соли претерпевают изменения. Отсюда и название – гидролиз по катиону и аниону одновременно. Водный раствор ацетата аммония имеет нейтральную реакцию ($\text{pH} \approx 7$), так как слабое основание и слабая кислота примерно по силе.

В более сложных случаях (многоосновные слабые основания или слабые кислоты) на первой стадии гидролиза образуется основная или кислая соль. Соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергается, их водные растворы имеют нейтральную реакцию.

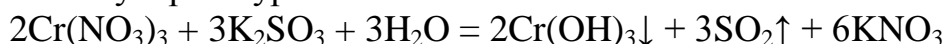
2. Необратимый гидролиз

Сульфиты, карбонаты, сульфиды алюминия и хрома, а также ряд других солей не могут быть получены в водных растворах, так как они подвергаются необратимому гидролизу. Вместо этих солей образуются гидроксиды и кислоты (или их ангидриды), из которых образовались эти соли.

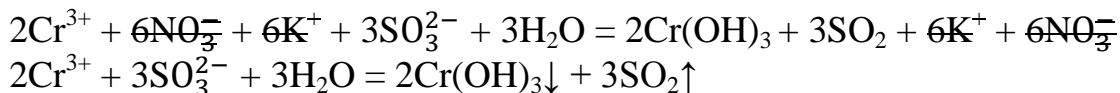
Пример 4. Написать молекулярное и ионное уравнение реакции, происходящей при сливании водных растворов нитрата хрома и сульфита калия.

Решение

Молекулярное уравнение:



С учетом диссоциации на ионы всех веществ кроме H_2O , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и SO_2 и сокращая ионы K^+ и NO_3^- , которые не изменяются, получаем ионное уравнение:



Контрольные задачи (раздел 8)

1. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза, в результате которых образуется а) кислая среда б) основная соль
2. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей CH_3COONa , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Укажите тип гидролиза и значение pH растворов этих солей.
3. Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции, происходящей при сливании водных растворов NH_4Cl и Na_2SiO_3 .
4. Какое значение pH имеют водные растворы солей Na_2S , CuSO_4 , AlCl_3 ? Ответ подтвердите молекулярными и ионными уравнениями реакций их гидролиза.
5. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2S , NiSO_4 . Какое значение pH имеют водные растворы этих солей?
6. При смешивании растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуются гидроксид алюминия и диоксид углерода. Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции.
7. Какие из солей KNO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , NaCl подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза.
8. При смешивании растворов сульфата алюминия и сульфида калия образуются гидроксид алюминия и сероводород. Составьте молекулярное и ионное уравнение гидролиза реакции.
9. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей Na_2S , NH_4NO_3 , FeSO_4 . Укажите значения pH водных растворов этих солей и тип гидролиза.
10. При смешивании растворов CuSO_4 и K_2SO_3 выпадает синий осадок $[\text{CuOH}]_2\text{CO}_3$ и выделяется CO_2 . Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции.

IX. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции – это химические процессы, где происходит изменение степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и продуктов реакции. В химических процессах такого вида всегда имеются окислитель и восстановитель.

Окислитель – это вещество, принимающее электроны. Во время реакции он восстанавливается и его степень окисления понижается. Восстановитель – это вещество, отдающее электроны. Во время реакции он окисляется и его степень окисления повышается. Типичными окислителями являются галогены, молекулярный кислород O_2 , озон O_3 , соединения неметаллов и переходных металлов, содержащие эти элементы в высших степенях окисления – $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), CrO_3 , H_2SeO_4 , PbO_2 , катионы водорода и благородных металлов Ag^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} , а также ряд других веществ.

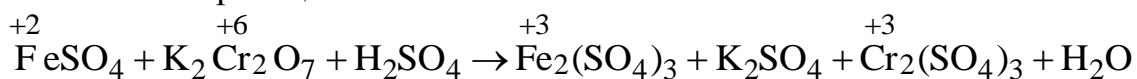
Типичными восстановителями являются металлы, оксид углерода CO , соединения, содержащие элементы в низших степенях окисления H_2S , сульфиды, NH_3 , $NaBr$, KJ , $FeSO_4$, $SnCl_2$ и ряд других веществ.

Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления между высшей и низшей, в зависимости от условий реакции могут быть и окислителями и восстановителями, поскольку они могут и отдавать, и принимать электроны.

Существуют два основных метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

Метод электронного баланса основан на том, что число электронов, отдаваемых восстановителем равно числу электронов, принимаемых окислителем.

Пример 1. Выявить, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем в реакции

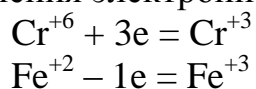


Составить уравнение электронного баланса и расставить коэффициенты.

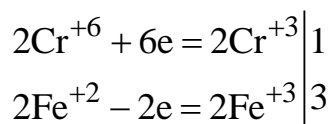
Решение

Поскольку дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ содержит хром в высшей степени окисления +6, он является окислителем. В ходе реакции из него образуются $Cr_2(SO_4)_3$, где хром имеет степень окисления +3 и сульфат калия K_2SO_4 . Поэтому атом Cr^{+6} принимает $z_1 = +6 - (+3) = 3$ электрона. Сульфат железа

FeSO_4 содержит железо в низшей степени окисления +2, и из него образуется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, где у железа степень окисления +3. Поэтому FeSO_4 – восстановитель и он отдает $z_2 = +3 - (+2) = 1$ электрон. Отсюда получаем уравнения электронного баланса



Однако, поскольку в «молекулах» $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержатся по 2 атома хрома и железа, удобнее переделать электронный баланс на 2 этих атома



Наименьшее общее кратное для чисел 6 и 2 равно 6. Поэтому второе уравнение надо умножить на 3. Это и будет коэффициент перед $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Соответственно, коэффициент перед FeSO_4 , будет 6. Далее, уравнивая кислотные остатки SO_4^{2-} и ионы H^+ в левой и правой части, получаем окончательное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции



В более сложных случаях, например, когда окислитель участвует не только в процессе окисления, но и связывает катион металла в соль, метод электронного баланса применять затруднительно. Тогда удобнее использовать второй метод – ионно-электронный или метод полуреакций.

Контрольные задачи (раздел 9)

Определить, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем, составить уравнения электронного баланса и расставить коэффициенты в приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

1. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
б) $\text{HgS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
2. а) $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. а) $\text{KJ} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. а) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
5. а) $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
6. а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

- б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$
9. а) $\text{As} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HI}$
 б) $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$
10. а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 б) $\text{KJ} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

X. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Поскольку при протекании окислительно-восстановительных реакций происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, за счет этого в таких системах может возникать электрический ток. Если процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по металлическому проводнику, то можно получить гальванический элемент – прибор для получения электрической энергии. Гальванический элемент обычно состоит из двух соединенных между собой полуэлементов, или электродов в виде пластины металла опущенной в раствор его соли. При погружении активного металла (например, цинка) в раствор его соли под действием полярных молекул воды с поверхности металла отрываются его катионы и в гидратированном виде переходят в раствор. При этом поверхность металла заряжается отрицательно, а при электродной раствор – положительно. Катионы металла, перешедшие в раствор, из-за притяжения отрицательно заряженной поверхности металла, располагаются вблизи ее. В результате образуется двойной электрический слой, т.е. два слоя с зарядами разных знаков, а на границе соприкосновения металла и раствора возникает разность или скачок электрического потенциала. Если пластинку из малоактивного металла (например, меди) опустить в раствор его соли, наблюдается обратный процесс перехода катионов металла из раствора на его поверхность. При этом также возникает двойной электрический слой и скачок потенциала, но поверхность металла заряжается положительно, а раствор его соли – отрицательно. Равновесным электродным потенциалом называется скачок потенциала, возникающий между металлом и раствором его соли при наступлении электрохимического равновесия. Знак электродного потенциала совпадает со знаком заряда поверхности металла в двойном электрическом слое. Рассчитывается электродный потенциал гальванического полуэлемента, содержащий металл, по уравнению Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

где $\varphi_{\text{Me}}^{\circ}$ - стандартный электродный потенциал металла

n – заряд катиона металла

$[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация раствора соли металла

Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента – наибольшее значение разности потенциалов или напряжения гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию в нем окислительно-восстановительной реакции. Э.д.с. гальванического элемента можно рассчитать как разность электродных потенциалов гальванических полуэлементов, входящих в его состав, причем "+" соответствует потенциалу электрода, являющегося катодом, а "-" – потенциал электрода, являющегося анодом.

где φ_{Me}^0 – стандартный электродный потенциал металла

n – заряд катиона металла

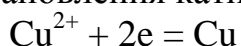
$[Me^{n+}]$ – молярная концентрация раствора соли металла

Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента – наибольшее значение разности потенциалов или напряжения гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию в нем окислительно-восстановительной реакции. Э.д.с. гальванического элемента можно рассчитать как разность электродных потенциалов гальванических полуэлементов, входящих в его состав, причем "+" соответствует потенциалу электрода, являющегося катодом, а "-" – потенциал электрода, являющегося анодом.

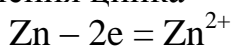
Пример 1. Найти э.д.с. гальванического элемента, состоящего из медной пластины, погруженной в 0,2 М раствор сульфата меди и цинковой пластины, погруженной в 0,3 М раствор сульфата цинка. Написать уравнение реакций, происходящих на электродах.

Решение

На медном электроде, являющимся катодом, протекает реакция восстановления катиона меди.



На цинковом электроде, являющимся анодом, протекает реакция окисления цинка



По Табл.3 Приложения находим стандартные электродные потенциалы меди и цинка $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ В и $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^p = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{0,059}{2} \lg [CuSO_4] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,2 = +0,32 \text{ В}$$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^p = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^o + \frac{0,059}{2} \lg [ZnSO_4] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,3 = -0,78 \text{ В}$$

$$\text{Отсюда э.д.с.} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{p}} = 0.32 - (-0.78) = 1,10 \text{ В.}$$

Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

Характер выделяемых на электродах продуктов зависит как от вида вещества, подвергаемого электролизу, так и от материала анода. При электролизе водных растворов добавляется еще и превращения воды.

На инертных анодах (уголь, платина) растворение материала анода не происходит и протекают процессы окисления анионов, образующихся при электролитической диссоциации веществ, подвергающихся электролизу. При этом фториды, сульфаты и нитраты на аноде обычно не окисляются, так как энергетически выгоднее процесс анодного окисления воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

На катоде протекают процессы восстановления катионов, образующихся при электролитической диссоциации. При этом катионы металлов, имеющие стандартные электродные потенциалы от Li^+ до Al^{3+} , на катоде не восстанавливаются, так как становится энергетически выгодным процесс катодного восстановления воды $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больше чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}) восстанавливаются на катоде. Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больший, чем у алюминия, но меньший, чем у водорода, (от Mn^{2+} до Pb^{2+}) на катоде восстанавливаются вместе с водородом.

Количественные закономерности электролиза описываются объединенным законом Фарадея

$$m = \frac{m_{\text{Э}} \cdot J \cdot t}{F}$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г

$m_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль

J – сила тока, ампер

t – время электролиза, сек

$F = 96500$ Кл/г-экв – число Фарадея

Если на электродах выделяется газ, то его объем при нормальных условиях также можно рассчитать по объединенному закону Фарадея

$$V^{(\text{н.у.})} = \frac{V^{\text{ЭКВ}} : J \cdot t}{F}$$

где $V^{(\text{н.у.})}$ – объем газа, выделяющийся на электроде при нормальных

условиях.

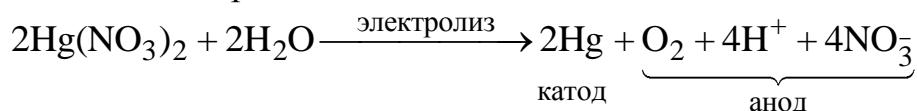
$V^{\text{экв}}$ – эквивалентный объем газа. Остальные обозначения как и в предыдущей формуле.

Пример 2. Составить уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с угольным анодом. Сколько литров газа при нормальных условиях выделилось на аноде, если через раствор пропустили ток силой 5 ампер в течение 3 часов?

Решение

$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0,85\text{В}$ поэтому катион ртути будет восстанавливаться на

катоде. Анион NO_3^- на угольном аноде окисляться не будет. Вместо этого будет происходить окисление воды. С учетом электролитической диссоциации нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ получаем суммарное уравнение его электролиза:



На аноде будет выделяться молекулярный кислород, а при анодном электролите образуется азотная кислота.

По объединенному закону Фарадея

$$V_{\text{O}_2}^{(\text{н.у.})} = \frac{V_{\text{O}_2}^{(\text{экв})} \cdot J \cdot t}{F} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 3600}{96500} = 3,1\text{л}$$

Контрольные задачи (раздел 10)

1. Вычислите э.д.с. серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены, соответственно, в растворы AgNO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,01 моль/л. Напишите уравнения процессов реакций, происходящих на электродах.
2. Электродами гальванического элемента являются две серебряные пластинки, одна из которых погружена в 2М, раствор AgNO_3 , а другая – в 0,001М раствор той же соли. Определите э.д.с. этого элемента. В каком направлении перемещаются электроны при работе элемента?
3. Гальванический элемент состоит из свинцовой и цинковой пластин, опущенных в растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Напишите уравнения химических реакций, происходящих на его электродах. Вычислите э.д.с. этого элемента, если $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,01$ моль/л и $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,1$ моль/л.
4. Вычислите э.д.с. гальванического элемента, составленного из медного электрода, погруженного в 0,01М раствор CuSO_4 стандартного

- водородного электрода. Составьте уравнение химических процессов, происходящих на его электродах.
5. Рассчитайте э.д.с. гальванического элемента, составленного из железной и свинцовой пластинок, опущенных в 0,1М растворы их азотнокислотных солей. Напишите уравнение электрохимических процессов, происходящих на электродах.
 6. Вычислите э.д.с. серебряно-кадмиевого гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в 0,1М растворы AgNO_3 и в 0,001М раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на его электродах.
 7. Составьте схемы электролиза водных растворов KCl и NiSO_4 с угольным анодом. Какие объемы хлора и кислорода, измеренные при нормальных условиях, выделяются на аноде, если через каждый раствор пропускали ток 5 а в течение 30 минут?
 8. Через растворы AgNO_3 и NiSO_4 пропускали одинаковое количество электричества. В первом случае на катоде выделилось 5,4 г серебра. Сколько граммов никеля выделилось на катоде? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах. При расчете принять, что при электролизе водного раствора NiSO_4 на катоде выделяется только никель.
 9. Сколько граммов воды разложилось, если через раствор пропускали ток силой 4А в течение 4 часов? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах.
 10. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 420 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах.

XI. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – это соединения высшего порядка, содержащие комплексные ионы, которые существуют как в твердом состоянии, так и в растворах. В состав комплексного иона входит катион металла (обычно d-элемента) и лиганды – анионы или нейтральные молекулы. Катион комплексообразователя и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. При написании комплексных соединений внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Координационное число – это число лигандов, расположенных вокруг комплексообразователя во внутренней сфере комплекса.

Внешняя среда комплекса – это ионы, которые не вошли во внутреннюю сферу комплекса. Комплексные соединения в растворах подвергаются первичной и вторичной диссоциации. Первичная диссоциация

– является необратимым процессом и не затрагивает внутреннюю сферу комплексного соединения. Вторичная диссоциация – обратимая реакция, в результате ее образуются катион металла и лиганды. Константа равновесия реакции вторичной диссоциации характеризует устойчивость комплексного иона и носит название константы нестойкости K_N . Чем меньше значение константы нестойкости, комплексного иона, тем он устойчивее.

Пример 1. Составить уравнения диссоциации комплексного соединения $K_3[Co(NO_2)_6]$, рассчитать заряды комплексного иона и катиона кобальта, выражение для константы нестойкости.

Решение

Первичная диссоциация: $K_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow 3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$

Пусть x – степень окисления кобальта в комплексном ионе. С учетом того, что заряд лиганда NO_2^- равен -1, напомним формулу для расчета заряда комплексного аниона $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, который равен -3

$1 \cdot x + 6 \cdot (-1) = -3$. $x = 6 - 3 = 3$. Следовательно, степень окисления кобальта равна +3.

Вторичная диссоциация: $[Co(NO_2)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NO_2^-$

Отсюда получаем выражение для константы нестойкости:

$$K_N = \frac{[Co^{3+}] \cdot [NO_2^-]^6}{[Co(NO_2)_6]^{3-}}$$

Контрольные задачи (раздел 11)

1. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, $K[Ag(CN)_2]$? Составьте уравнения реакций диссоциации этих солей и константы нестойкости.
2. Укажите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $Na[AlCl_4]$, $H_3[AlF_6]$. Напишите выражения для константы нестойкости.
3. Константы нестойкости комплексных ионов $[CoJ_4]^{2-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ соответственно равны $7,9 \cdot 10^{-7}$ и $6,2 \cdot 10^{-36}$. Какой из этих ионов является более прочным? Составьте выражения для констант нестойкости.
4. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, $K[Au(CN)_2]$. Чему равны степени окисления и координационное число комплексообразователя?

5. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_2)_3$. Составьте выражения для констант нестойкости.
6. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных хромом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
7. Напишите уравнение диссоциации комплексных соединений $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{NO}_2]\text{Cl}$ составьте выражения для констант их нестойкости.
8. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно, равны $9,8 \cdot 10^{-9}$ и $3 \cdot 10^{-10}$. Какой из них является более прочным? Составьте выражения для констант нестойкости.
9. К какому типу солей относятся соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Из каких ионов состоят эти соли? Чему равна степень окисления никеля и железа в этих соединениях?
10. Зная, что степень окисления комплексообразователя +3, а координационное число кобальта +3 равно 6, напишите формулы следующих комплексных соединений $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.