

**Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана
Факультет «Фундаментальные науки»
Кафедра «Химия»**

В. И. ЕРМОЛАЕВА, Н. Н. ДВУЛИЧАНСКАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ — ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

Электронное учебное издание

Методические указания к решению задач по курсу

«Неорганическая химия»

(из списка рекомендуемой литературы)

**МОСКВА
(С) 2010 г МГТУ им. Н.Э. Баумана**

УДК 546

Рецензент: В.О. Гладышев

Методические указания включают примеры решения типовых задач различной сложности по теоретическим основам неорганической химии, используемых в МГТУ им. Н.Э. Баумана в контрольных мероприятиях, а также задачи для самостоятельной работы.

Рекомендованы для студентов специальностей 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» и 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» МГТУ им. Н.Э. Баумана, а также могут быть полезны преподавателям общей и неорганической химии технических университетов.

Оглавление

1. Основные законы химии
 - 1.1. Расчеты по уравнениям реакций
 - 1.2. Расчеты по закону эквивалентов
2. Строение атома. Электронные конфигурации атомов
3. Строение молекул. Химическая связь
 - 3.1. Метод молекулярных орбиталей
 - 3.2. Метод валентных связей
4. Скорость химической реакции
 - 4.1. Закон действующих масс. Константа скорости
 - 4.2. Кинетические уравнения реакций первого и второго порядков
 - 4.3. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации
5. Энергетика и направление химической реакции
 - 5.1. Тепловой эффект реакции. Стандартные энтальпия и внутренняя энергия
 - 5.2. Термохимические циклы
 - 5.3. Направление реакции в изолированной системе. Стандартная энтропия реакции
 - 5.4. Направление реакции в закрытой системе. Стандартная энергия Гиббса реакции
 - 5.5. Расчет константы равновесия реакции по изменению стандартной энергии Гиббса
 - 5.6. Зависимость константы равновесия реакции от температуры. Уравнение изобары химической реакции
 - 5.7. Определение направления реакции в состоянии, отличающемся от стандартного. Уравнение изотермы химической реакции
6. Химическое равновесие
 - 6.1. Равновесие в гомогенной системе
 - 6.2. Равновесие в гетерогенной системе
 - 6.3. Равновесие в растворах слабых электролитов
 - 6.4. Гетерогенное равновесие в электролитах. Условие выпадения осадка
7. Электрохимические процессы
 - 7.1. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции
 - 7.2. Процессы в гальваническом элементе
 - 7.3. Процессы при электролизе
 - 7.4. Электрохимическая коррозия

Предисловие

Методические указания к примерам решения задач по теоретическим основам неорганической химии содержат задачи по основным разделам неорганической химии в соответствии с утвержденной в МГТУ им. Н.Э. Баумана программой для специальностей 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» и 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

В методических указаниях подробно рассмотрены примеры решения типовых задач различной сложности по строению атома, химической связи, химической кинетике, энергетике и направлению реакции, химическому равновесию, электрохимии, предлагаемых на кафедре химии в МГТУ им. Н.Э. Баумана при защите лабораторных работ, рубежном контроле, зачете и экзамене. Кроме того рассмотрены примеры решения задач на стехиометрические законы химии, которые являются предметом изучения химии в школе, но, как показывает опыт, не всеми студентами усвоены. Большинство задач содержат информацию о свойствах веществ, процессах и явлениях, которые проявляются в окружающей человека среде. Связь химических задач с реальными процессами способствует не только созданию положительной мотивации, развитию познавательного интереса, но и повышению профессиональной компетентности студентов в процессе общеобразовательной подготовки.

В конце пособия приведены задачи и вопросы для самостоятельной работы, рассчитанные на разный уровень подготовки студентов. Отсутствие ответов также повышает познавательную активность, способствует приобретению дополнительной информации, в том числе при коллективном обсуждении решения задачи.

Работа с пособием предполагает знание теоретических основ различных разделов курса. При возникновении затруднений в понимании излагаемого материала, а также при решении новых задач авторы рекомендуют обращаться к литературным источникам, список которых приведён в конце данного пособия.

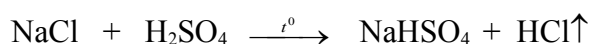
Подобный набор предлагаемых задач позволит преподавателю химии технического университета использовать аналогичные задачи в своей работе, что поможет повысить уровень усвоения студентами изучаемого материала.

1. Основные законы химии

1.1. Расчеты по уравнениям реакций

Пример 1.1. Хлороводород, полученный при слабом нагревании хлорида натрия и концентрированной серной кислоты (массовая доля H_2SO_4 $\omega=98\%$, плотность раствора H_2SO_4 $\rho=1841$ г/л), растворили в 1 л воды и получили раствор с массовой долей $\omega_{HCl}=25\%$. Рассчитайте массу $NaCl$ и объем H_2SO_4 , израсходованных на получение хлороводорода.

Решение. При слабом нагревании $NaCl$ и концентрированной H_2SO_4 образуется гидросульфат натрия:



Массовые отношения:	58,5 г	98 г	120 г	36,5
Молярные отношения:	1 моль	1 моль	1 моль	1 моль

Из уравнения реакции следует:

$$\nu \text{ моль}(NaCl) = \nu \text{ моль}(H_2SO_4) = \nu \text{ моль}(HCl),$$

где ν - количество каждого вещества, участвующего в реакции, моль

Количество образовавшегося хлороводорода ν находим из заданной массовой доли HCl , равной $\omega_{HCl}=0,25$:

$$\omega_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{m_{HCl}}{m_{HCl} + m_{H_2O}} = \frac{36,5\nu}{36,5\nu + 1000} = 0,25$$

(здесь 1000 представляет массу 1 л воды, плотность которой равна 1000 г/л), откуда получаем:

$\nu = 9,13$ моль, масса хлороводорода: $m_{HCl} = \nu M_{HCl} = 9,13 \cdot 36,5 = 333,2$ г, масса хлорида натрия:

$m_{NaCl} = \nu M_{NaCl} = 9,13 \cdot 58,5 = 534,1$ г, масса серной кислоты $m_{H_2SO_4} = \nu M_{H_2SO_4} = 9,13 \cdot 98 = 894,74$ г.

Объем израсходованного раствора H_2SO_4 находим, зная массовую долю и плотность

раствора серной кислоты:
$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\omega \cdot \rho} = \frac{894,74}{0,98 \cdot 1841} = 0,496 \text{ л}$$

Ответ: $m_{NaCl} = 534,1$ г, $V_{H_2SO_4} = 0,496$ л.

Пример 1.2. Сплав дуралюмин содержит алюминий, магний и медь. Для анализа взяли кусочек сплава массой 6,8 г и поместили в соляную кислоту. В результате реакции выделился водород в количестве 8,176 л, измеренный при нормальных условиях, и образовался осадок массой 0,2 г. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве.

Решение. Из трех компонентов сплава с соляной кислотой реагируют только два: алюминий и магний по уравнениям:



Осадок образовала медь, масса которой, следовательно, равна $m(\text{Cu}) = 0,2$ г.

Рассчитываем массу алюминия и магния в сплаве:

$$m(\text{Al} + \text{Mg}) = m(\text{сплава}) - m(\text{Cu}); \quad m(\text{Al} + \text{Mg}) = (6,8 - 0,2) \text{ г} = 6,6 \text{ г}.$$

Определяем количество молей вещества водорода, полученного при растворении сплава

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}, \quad \text{где } V_m - \text{молярный объем водорода при нормальных условиях:}$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{8,176}{22,4} \text{ моль} = 0,365 \text{ моль}$$

Обозначим массу алюминия в сплаве $m(\text{Al}) = x$, тогда масса магния будет равна:

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Al} + \text{Mg}) - m(\text{Al}); \quad m(\text{Mg}) = (6,6 - x)$$

Обозначим количество молей водорода, полученного по реакции (а), $y = \nu_a(\text{H}_2)$.

Количество водорода, полученного по реакции (б), составит:

$$\nu_b(\text{H}_2) = \nu(\text{H}_2) - \nu_a(\text{H}_2) = (0,365 - y) \text{ моль}$$

Вычисляем количество магния и алюминия:

$$\nu(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{6,6 - x}{24}; \quad \nu(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{x}{27}$$

Из уравнения реакции (а) следует:

$$\frac{\nu(\text{Al})}{\nu_a(\text{H}_2)} = \frac{2}{3}; \quad \nu(\text{Al}) = \frac{2}{3} \nu_a(\text{H}_2) \quad \text{или} \quad \frac{x}{27} = \frac{2}{3} y.$$

Из уравнения (б) следует:

$$\nu(\text{Mg}) = \nu_b(\text{H}_2) \quad (\text{в})$$

$$\frac{6,6 - x}{24} = 0,365 - y \quad (\text{г})$$

Решая систему уравнений (в) и (г), получаем:

$$x = m(\text{Al}) = 6,48 \text{ г}$$

Тогда $m(\text{Mg}) = m(\text{Al} + \text{Mg}) - m(\text{Al}) = (6,6 - 6,48) \text{ г} = 0,12 \text{ г}.$

Рассчитываем массовые доли металлов в сплаве:

$$w(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{сплава})} = \frac{6,48}{6,8} \approx 0,953, \text{ или } 95,3\%;$$

$$w(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{m(\text{сплава})} = \frac{0,12}{6,8} \approx 0,018, \text{ или } 1,8\%;$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{сплава})} = \frac{0,2}{6,8} \approx 0,029, \text{ или } 2,9\%.$$

Ответ: $w(\text{Al}) = 95,3\%$, $w(\text{Mg}) = 1,8\%$, $w(\text{Cu}) = 2,9\%$.

1.2. Расчеты по закону эквивалентов

Пример 1.3. Определите молярную массу эквивалентов металла, если при взаимодействии с соляной кислотой 1,47 г этого металла вытеснили 2,0 л водорода, собранного над водой и измеренного при давлении $p = 101,3$ кПа и температуре $T = 291$ К. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре равно 2070,0 Па.

Решение. Молярную массу эквивалентов металла $M_{\text{экв}}$ можно найти из уравнения, выражающего закон эквивалентов, согласно которому вещества реагируют в эквивалентных количествах:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{V_{0H_2}} = \frac{M_{\text{эквMe}}}{V_{\text{экв}H_2}} \quad (1.1),$$

где m_{Me} - масса металла, V_{0H_2} - объем выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям, $M_{\text{эквMe}}$ - молярная масса эквивалентов металла, $V_{\text{экв}H_2}$ - объем, который занимает моль эквивалентов водорода при нормальных условиях. Молярная масса эквивалентов водорода равна 1,00 г/моль и занимает при нормальных условиях половину молярного объема водорода, который в соответствии с законом Авогадро, составляет 22,4 л/моль, т.е. $V_{\text{экв}H_2} = 11,2$ л/моль. Выразим молярную массу эквивалентов металла из уравнения (1.1):

$$M_{\text{эквMe}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot V_{\text{экв}H_2}}{V_{0H_2}} \quad (1.2),$$

Объем собранного над водой водорода, приведенного к нормальным условиям, находим из уравнения объединенного газового закона

$$V_{0,H_2} = \frac{p_{H_2} V_{H_2} T_0}{p_0 T},$$

где: p_{H_2} - парциальное давление водорода, собранного над водой, равное разности общего давления (101,3 кПа) и парциального давления воды при температуре 291 К: $p_{H_2} = (101,3 - 2,07)$ кПа, V_{H_2} - объем выделившегося водорода при заданных условиях, p_0 — нормальное давление, равное 101,3 кПа, T — заданная температура, T_0 — нормальная температура, равная 273К.

Объем собранного над водой водорода, приведенного к нормальным условиям, равен .

$$V_{0,H_2} = \frac{(101,3 - 2,07) \cdot 2 \cdot 273}{101,3 \cdot 291} = 1,83 \text{ л}$$

Подставим найденные величины в уравнение (1.2) и получим:

$$M_{\text{экв. Me}} = \frac{1,47 \cdot 11,2}{1,83} = 8,99 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M_{\text{экв. Me}} = 8,99 \text{ г/моль}$

Пример 1.4. Определите молярную массу эквивалентов металла, если из хлорида металла массой 4,71 г получен гидроксид этого же металла массой 3,22 г.

Решение. Молярная масса эквивалентов соединения равна сумме молярных масс эквивалентов его составных частей, т. е. $M_{\text{экв. хлорида}} = M_{\text{экв. мет}} + M_{\text{экв. хлорид-иона}} = M_{\text{экв. мет}} + 35,5$;

$$M_{\text{экв. гидроксида}} = M_{\text{экв. мет}} + M_{\text{экв. гидроксид-иона}} = M_{\text{экв. мет}} + 17,0.$$

В соответствии с законом эквивалентов

$$\frac{m_{\text{хлорида}}}{m_{\text{гидроксида}}} = \frac{M_{\text{экв. хлорида}}}{M_{\text{экв. гидроксида}}} = \frac{M_{\text{экв. мет}} + 35,5}{M_{\text{экв. мет}} + 17,0}$$

Подставим данные и получим

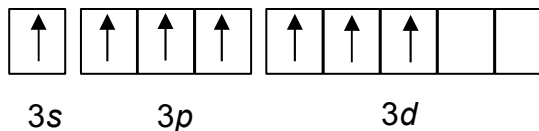
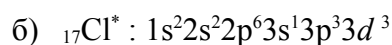
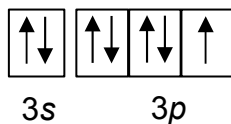
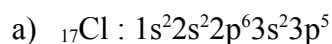
$$\frac{4,71}{3,22} = \frac{M_{\text{экв. мет}} + 35,5}{M_{\text{экв. мет}} + 17,0},$$

откуда молярная масса эквивалентов металла равна $M_{\text{экв. мет}} = 22,98 \text{ г/моль}$.

2. Строение атома. Электронные конфигурации атомов

Пример 2.1. Напишите электронную конфигурацию атома хлора в стабильном и возбужденном состояниях. Изобразите электронно-графические диаграммы внешнего электронного уровня атома в этих состояниях.

Решение. Электронные конфигурации и электронно-графические диаграммы внешнего электронного уровня атома хлора в стабильном (а) и максимально возбужденном (б) состояниях имеют вид:



Пример 2.2. Запишите значения четырех квантовых чисел: главного n , орбитального l , магнитного m_l и спинового m_s для каждого из электронов внешнего энергетического уровня атома хлора в стабильном и максимально возбужденном состояниях.

Решение. Электронная конфигурация атома хлора в стабильном состоянии $[\text{Ne}]3s^23p^5$.

Значения четырех квантовых чисел представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения квантовых чисел для атома хлора в стабильном состоянии

Квантовые числа	$3s^2$		$3p^5$				
n	3		3				
l	0		1				
m_l	0		-1		0		+1
m_s	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$

Электронная конфигурация атома хлора в возбужденном состоянии $[\text{Ne}]3s^13p^33d^3$.

Значения четырех квантовых чисел представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения квантовых чисел для атома хлора в возбужденном состоянии

Квантовые числа	$3s^1$	$3p^3$			$3d^3$				
n	3	3			3				
l	0	1			2				
m_l	0	-1	0	+1	-2	-1	0		
m_s	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$		

Пример 2.3. Какую электронную конфигурацию имеет ион хлора в степени окисления (-1) ?

Какие еще частицы имеют такую же электронную конфигурацию?

Решение. Электронная конфигурация иона хлора Cl^- имеет вид $[\text{Ne}]3s^23p^6$, что соответствует электронной конфигурации инертного газа аргона $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Такую же электронную конфигурацию будут иметь частицы S^{2-} , P^{3-} , Si^{4-} , K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} .

3. Строение молекул. Химическая связь

3.1. Метод молекулярных орбиталей

Пример 3.1. С позиций метода молекулярных орбиталей (ММО) объясните значения энергий диссоциации и межатомных расстояний в ряду частиц O_2^- , O_2 , O_2^+ :

	O_2^-	O_2	O_2^+
E , кДж/моль	397	498	646
d , пм	134	121	112

Постройте энергетическую диаграмму для молекулы O_2 , определите порядок связи в молекуле и молекулярных ионах O_2^- и O_2^+ , укажите, обладают ли эти частицы парамагнитными или диамагнитными свойствами.

Решение. Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии записывается

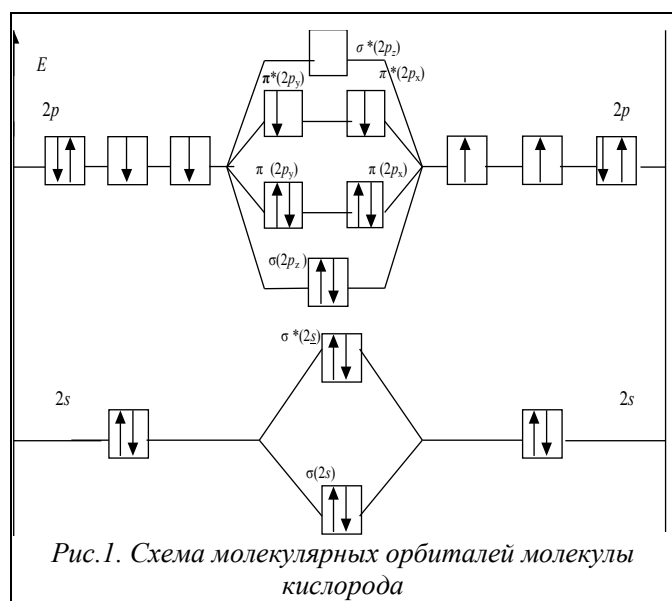


Энергетическая диаграмма образования молекулы типа A_2 представляет собой последовательность расположения молекулярных орбиталей разного типа в порядке возрастания их энергии:

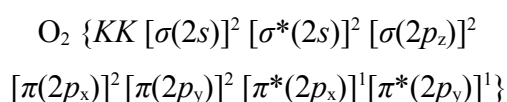
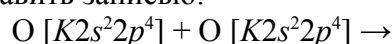
$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p_z) < \pi(2p_x) = \pi(2p_y) < \pi^*(2p_x) = \pi^*(2p_y) < \sigma^*(2p_z).$$

Для молекулы O_2 на рис. 1 представлена схема расположения заполненных электронами молекулярных орбиталей (МО), начиная с перекрывания атомного уровня $2s$.

O $[K 2s^2 2p^4]$ O_2 O $[K 2s^2 2p^4]$



Образование молекулы O_2 можно представить записью:



Порядок связи для двухатомной частицы рассчитывается по формуле:

$$n = \frac{N - N^*}{2}, \quad \text{где } N - \text{ количество}$$

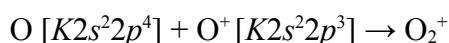
электронов на связывающих МО, N^* - количество электронов на разрыхляющих МО.

В молекуле O_2 имеется избыток четырех электронов на связывающих МО, что

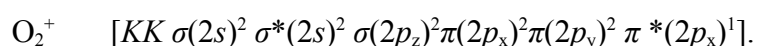
определяет порядок связи $n = \frac{8 - 4}{2} = 2$.

Молекула O_2 имеет непарные электроны на разрыхляющих π^* -МО, ее суммарный спин не равен нулю, молекула парамагнитна.

Образование диоксигенил-иона O_2^+ можно представить записью:



Диоксигенил-ион O_2^+ будет иметь следующее строение:

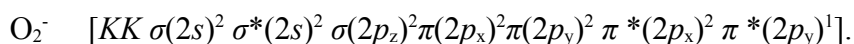


В ионе O_2^+ имеется избыток пяти электронов на связывающих МО, что соответствует порядку связи 2,5.

Образование супероксид-иона O_2^- можно представить записью:



Супероксид-ион O_2^- будет иметь следующее строение



В ионе O_2^- имеется избыток трех электронов на связывающих МО, что соответствует порядку связи 1,5.

В соответствии с методом МО в ряду частиц O_2^- , O_2 , O_2^+ уменьшается количество электронов на разрыхляющих МО и увеличивается порядок связи, что приводит к упрочнению связи и уменьшению межатомного расстояния (длины связи). Все частицы парамагнитны.

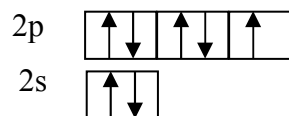
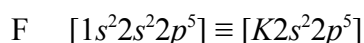
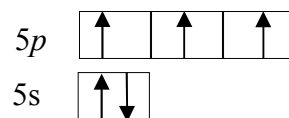
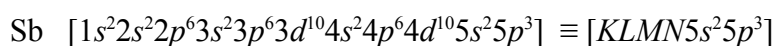
3.2. Метод валентных связей

Пример 3.2. Известно, что молекула SbF_3 имеет тригонально-пирамидальную форму ($\angle F-Sb-F = 95^\circ$), а ион $[SbF_6]^-$ - форму октаэдра ($\angle F-Sb-F = 90^\circ$). Объясните, почему частицы имеют такое строение, используя теорию отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) и метод валентных связей (МВС). Какая из частиц является диполем?

Решение. Согласно современным представлениям о химической связи два атома удерживаются вместе парой электронов с противоположными спинами. Отдельная связь может образоваться или по обменному механизму, когда каждый атом предоставляет в общее пользование по одному электрону, или по донорно-акцепторному механизму, когда один атом предоставляет пару электронов, а другой атом принимает ее на свою свободную орбиталь.

Центральным атомом в обеих частицах является атом сурьмы Sb, концевыми – атомы фтора F.

Электронное строение и электронно-графические диаграммы атомов:



Для образования молекулы SbF_3 по обменному механизму атом сурьмы должен предоставить три неспаренных электрона, что соответствует его основному состоянию. В основном состоянии атома фтора имеется один неспаренный электрон. Связи могут быть образованы перекрыванием p – орбиталей атома Sb и трех атомов F (рис. 2), но тогда валентный угол $\angle \text{F-Sb-F}$ должен быть равным 90° , что не соответствует экспериментальным данным.

Согласно теории ОЭПВО пространственное распределение химических связей вокруг центрального атома определяется общим числом пар электронов как связывающих, так и несвязывающих. Для атома Sb сумма окружающих его электронов равна восьми (пять электронов атома сурьмы, три – атомы фтора), что отвечает четырем электронным парам. Молекула SbF_3 относится к типу AB_3E , где A – центральный атом Sb, B – три концевых атома F, E – неподеленная пара электронов у атома Sb. Четыре электронные пары должны ориентироваться в пространстве относительно атома сурьмы таким образом, чтобы их отталкивание было минимальным, что соответствует пространственному распределению химических связей и пирамидальному строению молекулы. Увеличение валентного угла от 90° до 95° можно объяснить более сильным отталкиванием неподеленной пары электронов от соседних электронных пар, образующих связи.

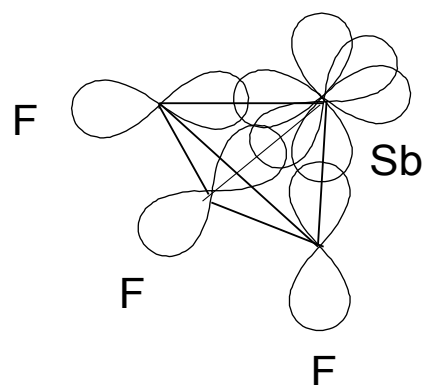


Рис. 2. Образование молекулы SbF_3 согласно ОЭПВО

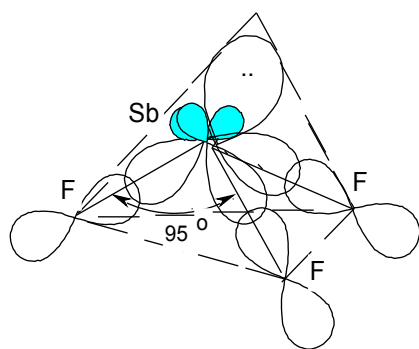


Рис. 3. Образование молекулы SbF_3 согласно МВС

В соответствии с методом валентных связей (МВС), применение которого приводит к такому же выводу, пространственная конфигурация молекулы определяется пространственным расположением гибридных орбиталей центрального атома. Атом сурьмы, имея на четырех валентных орбиталях (одной s - и трех p - орбиталях) пять электронов, подвергается sp^3 – гибридизации, образуя четыре гибридные орбитали, на которых располагается пять электронов, два из них занимают общую орбиталь, остальные располагаются по одному на трех оставшихся орбиталях. Расположение гибридных орбиталей при sp^3 - гибридизации отвечает тетраэдрическому распределению электронной плотности в пространстве. Орбиталь, заполненная парой электронов, является несвязывающей, она занимает больший объем, т.к. взаимодействует только со своим ядром, и сильнее отталкивается по сравнению с отталкиванием связывающих орбиталей. Перекрывание одноэлектронных гибридных орбиталей атома Sb с p -орбиталями атомов F приводит к образованию ковалентных полярных связей σ - типа,

электронная плотность в которых смещена к более электроотрицательному атому F. Каждая связь полярна и характеризуется электрическим моментом, направленным от атома Sb к более электроотрицательному атому F. Векторная сумма электрических моментов связей отлична от нуля, молекула имеет электрический момент, является диполем. Наличие неподеленной пары электронов на несвязывающей орбитали увеличивает электрический момент молекулы и приводит к уменьшению валентного угла от $109^{\circ}28'$, который соответствует sp^3 – гибридизации, до 95° , что определяет геометрическую форму молекулы SbF_3 , которую можно рассматривать как тригонально-пирамидальную с тетраэдрическим расположением гибридных орбиталей в пространстве (рис.3).

Как видим, использование МВС приводит к такому же результату, что и теория ОЭПВО.

При образовании комплексного иона $[SbF_6]^-$ атом Sb в соответствии с МВС должен

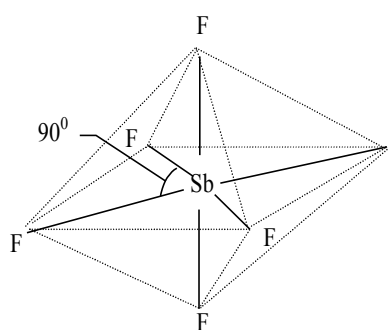
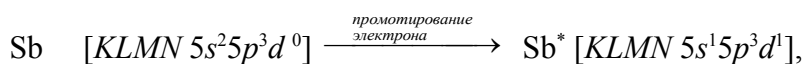


Рис. 4. Геометрическая конфигурация иона $[SbF_6]^-$

находиться в возбужденном состоянии:



F в котором может образовать по обменному механизму пять связей. Шестая связь должна образоваться по донорно-акцепторному механизму, в соответствии с которым на свободную орбиталь атома Sb поступает электронная пара от атома F. Образование шести равноценных связей возможно при sp^3d^2 - гибридизации атомных орбиталей сурьмы, что определяет

октаэдрическую форму иона с валентным углом F-Sb-F, равным 90° (рис. 4). Все связи полярны, но их векторная сумма вследствие симметрии частицы равна нулю - комплексный ион $[SbF_6]^-$ не имеет электрического момента.

Пример 3.3. Используя метод валентных связей, объясните строение молекулы воды и значение валентного угла $\angle H-O-H=104,5^{\circ}$.

Решение. Согласно методу валентных связей пространственное строение молекулы определяется пространственным распределением гибридных орбиталей центрального атома.

Для установления пространственной структуры молекулы H_2O воспользуемся следующей схемой:

- определяем центральный атом - атом кислорода и концевые атомы - атомы водорода;
- записываем их электронные конфигурации: O - $1s^2 2s^2 2p^4$, H - $1s^1$;
- учитываем, что в образовании связей участвуют все валентные электроны центрального атома кислорода и валентные электроны обоих атомов водорода;

- определяем общее количество электронов, участвующих в образовании связей, как сумму валентных электронов атома кислорода и двух атомов водорода, т. е.

$$\sum \bar{e} = 6 + 2 = 8;$$

- определяем *общее количество электронных пар* n , поделив сумму валентных электронов на два, так как каждая связь образуется парой электронов, которое равно четырем - $n = \frac{8}{2} = 4$;
- определяем *количество связывающих электронных пар* $n_{\text{связ}}$, равное числу концевых атомов H, - $n_{\text{связ}} = 2$;
- определяем *количество неподеленных, или несвязывающих, электронных пар* $n_{\text{несвяз}}$, равное разности между общим количеством электронных пар и количеством связывающих электронных пар, - $n_{\text{несвяз}} = 4 - 2 = 2$;
- устанавливаем тип гибридизации центрального атома, который определяется общим количеством окружающих его электронных пар. Для атома кислорода общее количество электронных пар равно четырем, что соответствует sp^3 -гибридизации атома и тетраэдрическому расположению в пространстве электронных пар;
- записываем тип молекулы воды как AB_2E_2 , где А обозначает центральный атом, в данном случае атом кислорода, В - концевой атом, т.е. атом водорода, Е - неподеленную электронную пару;
- определяем пространственное строение молекулы H_2O как угловое, поскольку а тетраэдре заняты атомами две вершины из четырех.

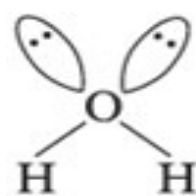


Рис. 5. Схема молекулы H_2O

Наличие двух несвязывающих электронных пар в молекуле H_2O , испытывающих притяжение только к одному ядру и поэтому занимающих больший объем, изменяет угол между связями кислород - водород, уменьшая его от $109,5^\circ$, отвечающего sp^3 — гибридизации, до $104,5^\circ$.

На рис. 5 схематически изображена молекула H_2O , несвязывающие орбитали показаны точками.

4. Скорость химической реакции

4.1. Закон действующих масс. Константа скорости

Пример 4.1. Оксиды азота, содержащиеся в выбросах тепловых электростанций, промышленных предприятий, автотранспорта, загрязняют атмосферу. В воздухе NO окисляется до NO_2 , который

относится к высокотоксичным соединениям, для человека предельно допустимое содержание NO_2 в воздухе составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$. Определите изменение скорости газовых реакций с участием оксидов азота: (1) $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$; (2) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$; (3) $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$

при: а) увеличении концентрации каждого из реагирующих веществ в 2 раза; б) при уменьшении общего давления в системе в 3 раза. Реакции считайте элементарными. Укажите размерность константы скорости для каждой реакции.

Решение. Скорость реакции определяется *основным постулатом химической кинетики* (законом действующих масс), согласно которому скорость реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях, определяемых опытным путем и называемых порядками реакций по каждому веществу:

$$r = k C_A^n C_B^m \quad (4.1)$$

или, принимая во внимание, что концентрация и парциальное давление i -го компонента реакции связаны зависимостью $P_i = C_i RT$,

$$r = k P_A^n P_B^m \quad (4.2),$$

где r – скорость гомогенной реакции; k – константа скорости; C_A ; C_B – концентрации реагирующих веществ; P_A ; P_B – парциальные давления реагирующих веществ; n – порядок реакции по веществу A , m – порядок реакции по веществу B .

Для элементарных реакций порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

Рассмотрим реакцию (1): $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$, для случая а) имеем:

$$r_1 = k C_{\text{N}_2\text{O}}^2; \quad r_2 = k (2C_{\text{N}_2\text{O}})^2 = k \cdot 4C_{\text{N}_2\text{O}}^2,$$

откуда $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k \cdot 4C_{\text{N}_2\text{O}}^2}{k C_{\text{N}_2\text{O}}^2} = 4$, следовательно, скорость реакции увеличится в 4 раза;

для случая б) имеем: $r_1 = k P_{\text{N}_2\text{O}}^2$; $r_2 = k \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{3} \right)^2 = k \cdot \frac{1}{9} P_{\text{N}_2\text{O}}^2$, откуда $\frac{r_2}{r_1} = \frac{1}{9}$, т. е.

скорость уменьшится в 9 раз.

Размерность константы скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{r}{C^2} = \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}} \right] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}]$$

Рассмотрим реакцию (2): $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, для случая а) имеем:

$$r_1 = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}; \quad r_2 = k (2C_{\text{NO}})^2 (2C_{\text{O}_2}); \quad \frac{r_2}{r_1} = 4 \cdot 2 = 8,$$

следовательно, скорость реакции увеличится в 8 раз;

$$\text{для случая б) имеем: } r_1 = kP_{N_2O}^2 P_{O_2}; \quad r_2 = k \left(\frac{P_{N_2O}}{3} \right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{3} \right); \quad \frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{1}{3} \right)^2 \left(\frac{1}{3} \right) = \frac{1}{27}, \quad \text{т. е.}$$

скорость уменьшится в 27 раз.

Размерность константы скорости реакции третьего порядка:

$$[k] = [C^{-2}][t^{-1}] = \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Рассмотрим реакцию (3): $N_2O_4 = 2NO_2$, для случая а) имеем: $r_1 = kC_{N_2O_4}$;

$$r_2 = k(2C_{N_2O_4}), \quad \text{откуда} \quad \frac{r_2}{r_1} = 2, \quad \text{следовательно, скорость реакции увеличится в 2 раза;}$$

$$\text{для случая б) имеем: } r_1 = kP_{N_2O_4}; \quad r_2 = k \left(\frac{P_{N_2O_4}}{3} \right); \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{1}{3}, \quad \text{т. е. скорость уменьшится}$$

в 3 раза.

Размерность константы скорости реакции первого порядка:

$$[k] = [t^{-1}] = \text{с}^{-1}$$

Ответ: скорость реакции (1) в случае а) увеличится в 4 раза; б) уменьшится в 9 раз;

реакции (2) в случае а) увеличится в 8 раз; б) уменьшится в 27 раз;

реакции (3) в случае а) увеличится в 2 раза; б) уменьшится в 3 раза.

Пример 4.2. Разложение оксида азота (I) N_2O на поверхности золота при высоких температурах происходит по уравнению $2N_2O = N_2 + O_2$. Определите скорость реакции при температуре $T = 1173 \text{ К}$ в начальный момент времени и в некоторый момент, когда разложится 30 % N_2O , если начальная концентрация N_2O составляет 3,2 моль/л. Константа скорости реакции при $T = 1173 \text{ К}$ равна $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

Решение. Согласно закону действующих масс (4.1) скорость реакции определяется уравнением:

$$r = kC_{N_2O}^2.$$

Начальная скорость реакции равна $r_0 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (3,2)^2 = 51,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$.

По истечении некоторого времени, когда разложится 30 % N_2O , концентрация N_2O изменится и станет равной $(3,2 - 3,2 \cdot 0,30) = 2,24 \text{ моль}/\text{л}$. Следовательно, изменится и скорость реакции:

$$r_1 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (2,24)^2 = 25,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$$

Ответ: $r_0 = 51,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $r_1 = 25,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

4.2. Кинетические уравнения реакций первого и второго порядков

Пример 4.3. Денатурация некоторого вируса является реакцией первого порядка с энергией активации 630 кДж/моль. Период полураспада вируса при 30°C составляет 5 ч. Рассчитайте период полураспада при 35°C.

Решение. Период полураспада (иначе время полупревращения) $\tau_{0,5}$ – время, в течение которого прореагировала половина исходного количества вещества.

Между скоростью и временем протекания реакции существует обратно пропорциональная зави-

симость, т. е. $\frac{r_2}{r_1} = \frac{\tau_{0,5(1)}}{\tau_{0,5(2)}}$, откуда $\tau_{0,5(2)} = \frac{\tau_{0,5(1)}}{(r_2 / r_1)}$,

где r_1 – скорость реакции при температуре 30°C; r_2 – скорость реакции при температуре 35°C;

$\tau_{0,5(1)}$, $\tau_{0,5(2)}$ – время полураспада вируса при температуре 30°C и 35°C соответственно.

Так как скорости и константы скорости – пропорциональные величины, можно записать:

$$\tau_{0,5(2)} = \frac{\tau_{0,5(1)}}{(k_2 / k_1)},$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах 30°C и 35°C соответственно.

Расчет отношения констант скоростей реакции проводим на основании уравнения Аррениуса, устанавливающего зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3),$$

где k – константа скорости реакции; E_a – энергия активации реакции; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Логарифмируя уравнение (4.3) для каждого значения температуры, можно записать:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \quad (4.4),$$

где k_1 – константа скорости реакции при температуре 30° С или $T_1 = 303$ К; k_2 – константа скорости реакции при температуре 35° С или $T_2 = 308$ К.

Рассчитываем отношение констант скоростей реакции при различных температурах:

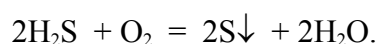
$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{630 \cdot 10^3 \cdot 5}{8,31 \cdot 303 \cdot 308}\right) = e^{0,48}.$$

Таким образом, период полураспада вируса составляет:

$$\tau_{0,5(2)} = \frac{\tau_{0,5(1)}}{(k_2/k_1)} = \frac{5}{e^{0,48}} = 3,097 \text{ ч} = 3 \text{ ч } 5 \text{ мин } 49 \text{ с}$$

Ответ. $\tau_{0,5(2)} = 3 \text{ ч } 5 \text{ мин } 49 \text{ с}$

Пример 4.4. Сероводород является токсичным веществом (предельно допустимая концентрация сероводорода в атмосферном воздухе составляет 10 мг/м^3) и имеет запах тухлых яиц. Для удаления сероводорода из промышленных сточных вод используется реакция его окисления:



Реакция подчиняется уравнению второго порядка. Рассчитайте начальную скорость реакции и время полупревращения, если концентрации реагентов одинаковы и равны 10^{-5} моль/л , а константа скорости реакции составляет $10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение. Так как реакция имеет второй порядок, то согласно закону действующих масс (4.1) рассчитываем начальную скорость реакции по уравнению:

$$r_0 = kC_0^2 = 10^{-4}(10^{-5})^2 = 10^{-14} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Кинетическое уравнение реакции второго порядка при условии равенства начальных концентраций реагентов имеет вид:

$$k_2 t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

где k_2 – константа скорости реакции второго порядка; C_0 – начальная концентрация реагентов; C – концентрация исходных веществ через некоторое время t от начала реакции.

Поскольку время полупревращения $\tau_{0,5}$ – это время, при котором концентрация реагентов умень-

шается в два раза, т. е. $C = \frac{C_0}{2}$, тогда $k_2 \tau_{0,5} = \frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_0}$, откуда

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k_2 C_0} = \frac{1}{10^{-4} \cdot 10^{-5}} = 10^9 \text{ с} \approx 2 \text{ года}.$$

Ответ. $r_0 = 10^{-14} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$; $\tau_{0,5} \approx 2 \text{ года}$.

4.3. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации

Пример 4.5. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20°C заканчивается через 36 мин, а при 40°C такой же образец металла растворяется за 4 мин. За какое время данный образец цинка

растворится при температуре 55°C? Рассчитайте температурный коэффициент γ и энергию активации данной реакции.

Решение. Поскольку во всех трех случаях растворяются образцы одинаковой массы, можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени протекания реакции,

т. е. $\frac{r_2}{r_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, где r_1 и τ_1 – скорость реакции и время ее протекания при 20°C; r_2 и τ_2 – скорость реакции и время ее протекания при температуре 40°C. Следовательно, при нагревании от $t_1 = 20^\circ\text{C}$ до $t_2 = 40^\circ\text{C}$ скорость реакции увеличивается в $36/4 = 9$ раз.

Рассчитаем температурный коэффициент γ , который в соответствии с *правилом Вант-Гоффа*

$\frac{r_2}{r_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ показывает, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при увеличении

температуры на 10°C (или 10 K); t_2 и t_1 – конечная и начальная температуры реакции:

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{r_2}{r_1}} = \sqrt[10]{\frac{\tau_1}{\tau_2}} = \sqrt{\frac{36}{4}} = 3.$$

Определив температурный коэффициент γ , найдем изменение скорости реакции при нагревании

от 40°C до 55°C: $\frac{r_3}{r_2} = \gamma^{\frac{t_3 - t_2}{10}} = 3^{\frac{55 - 40}{10}} = 5,2$ и время её протекания τ_3 : $\frac{r_3}{r_2} = \frac{\tau_2}{\tau_3} = \frac{4}{\tau_3} = 5,2$,

откуда $\tau_3 = 0,77$ мин = 46,2 с.

Для расчета энергии активации используем преобразованное уравнение Аррениуса (4.4)

(см. пример 4.3): $\ln(k_2 / k_1) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$, откуда энергия активации равна:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{T_2 - T_1}$$

Заменив в уравнении (4.4) отношение k_2/k_1 пропорциональными величинами r_2/r_1 , определим энергию активации:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 313 \cdot 328 \cdot \ln(5,2)}{328 - 313} = 93769 \text{ Дж/моль} \cong 93,8 \text{ кДж/моль}$$

Ответ. Образец растворится за 46,2 с; $E_a = 93,8$ кДж/моль

Пример 4.6. Одной из реакций, протекающих на катализаторе, используемом для очистки выхлопных газов, может быть взаимодействие CO с NO₂ по реакции $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$

При замене одного катализатора другим при температуре 700 К энергия активации реакции понижается на 75 кДж/моль. Рассчитайте, во сколько раз возрастает при этом скорость реакции.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса (4.3) для констант скорости реакции с различными катализаторами:

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_{cat,1}}{RT}\right); \quad k_{21} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{cat,2}}{RT}\right)$$

Поскольку при замене катализатора энергия активации уменьшилась, то скорость реакции увеличится в некоторое число раз, равное

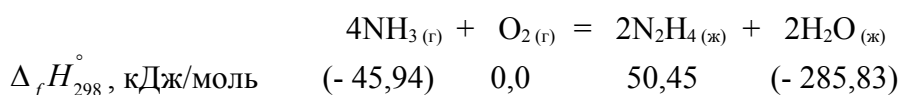
$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_{cat,1} - E_{cat,2}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{75000}{8,31 \cdot 700}\right) = e^{12,9} = 390022 \approx 390000$$

Ответ. Скорость увеличилась в 390 тысяч раз

5. Энергетика и направление химической реакции

5.1. Тепловой эффект реакции. Стандартные энтальпии и внутренняя энергия

Пример 5.1. Одним из способов получения гидразина N_2H_4 , используемого в качестве горючего компонента в ракетных топливах, является реакция каталитического окисления аммиака кислородом, протекающая по уравнению



Вычислите стандартный тепловой эффект реакции: а) при изобарном проведении $\Delta_r H_{298}^\circ$;

б) при изохорном проведении $\Delta_r U_{298}^\circ$

Решение. а) Стандартный тепловой эффект изобарного процесса (или стандартная энтальпия реакции) $\Delta_r H_{298}^\circ$ в соответствии с законом Гесса рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_{298,j}^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ \quad (5.1),$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ$ - стандартная энтальпия образования вещества, ν_j - стехиометрические коэффициенты продуктов в уравнении реакции, ν_i - стехиометрические коэффициенты реагентов. Подставив в уравнение (5.1) стандартные энтальпии образования веществ, получим

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2\Delta_f H_{298}^\circ(N_2H_4) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O) - 4\Delta_f H_{298}^\circ(NH_3) - \Delta_f H_{298}^\circ(O_2) =$$

$$2 \cdot 50,45 + 2 \cdot (-285,83) - 4 \cdot 46,94 - 0 = - 287 \text{ кДж}$$

Реакция экзотермическая, т. е. протекает с выделением теплоты, так как $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$.

б) Стандартный тепловой эффект изохорного процесса (или стандартная внутренняя энергия реакции) $\Delta_r U_{298}^\circ$ рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r U_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta n RT, \quad (5.2)$$

где Δn – изменение количества молей газообразных веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta n = \sum_j n_j - \sum_i n_i = -n(\text{NH}_3) - n(\text{O}_2) = -4 - 1 = -5.$$

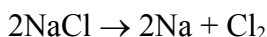
Подставив в уравнение (5.2) данные с учетом различий в размерности величин, получим:

$$\Delta_r U_{298}^\circ = -287 - (-5) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -274,61 \text{ кДж}$$

Ответ. $\Delta_r H_{298}^\circ = -287 \text{ кДж}$; $\Delta_r U_{298}^\circ = -274,61 \text{ кДж}$.

Пример 5.2. При производстве хлора для водоочистительной станции на Дзержинском заводе «Капролактама» используют реакцию разложения поваренной соли под действием электрического тока. Рассчитайте тепловой эффект реакции, если на производство 1 т хлора требуется $1,155 \cdot 10^7$ кДж энергии. Каков знак изменения энтальпии в результате реакции?

Решение. При электролизе расплава поваренной соли происходит реакция:



По условию задачи образуется 1 т хлора, что составляет количество молей, равное

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1 \cdot 10^6}{71} = 14,084 \cdot 10^3 \text{ моль.}$$

Согласно условию задачи на образование 14,084 кмоль хлора израсходовано $1,155 \cdot 10^7$ кДж

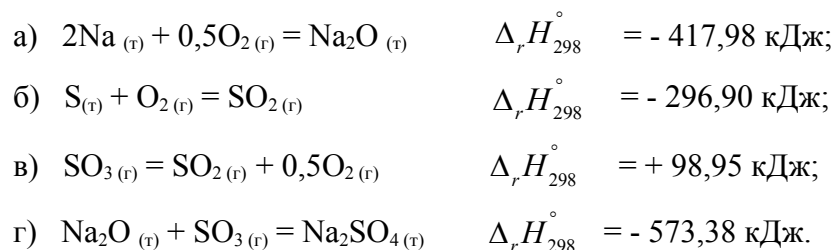
энергии, тогда на образование одного моля хлора потребуется $Q = \frac{1,155 \cdot 10^7}{14,084 \cdot 10^3} = 820 \text{ кДж}$.

В соответствии с уравнением реакции количество теплоты, затраченной на производство 1 моля хлора, представляет ее тепловой эффект $\Delta_r H_{298}^\circ$. Поскольку теплота поглощается, реакция является эндотермической, т.е. $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$.

Ответ. $Q = 820 \text{ кДж}$; $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$.

5.2. Термохимические циклы

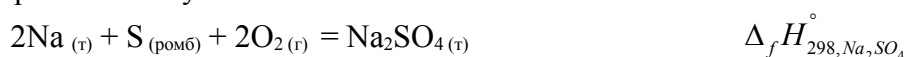
Пример 5.3. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$, если известны стандартные энтальпии следующих реакций:



Решение. Стандартной энтальпии образования вещества $\Delta_f H_{298,i}^0$ отвечает реакция получения 1 моля вещества из простых веществ, взятых в состоянии, устойчивом при стандартных условиях, т. е. для $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ это будет реакция $2\text{Na}_{(\text{т})} + \text{S}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$. Осуществить данную реакцию и измерить ее тепловой эффект практически невозможно, но благодаря закону Гесса можно рассчитать тепловой эффект путем алгебраического суммирования термохимических уравнений данных реакций, составив термохимический цикл. Для получения искомой реакции нужно сложить левые и правые части уравнений (а), (б) и (г) и вычесть уравнение (в), т. е. записать его в обратном направлении, изменив при этом знак $\Delta_r H_{298}^\circ$ на противоположный.

Термохимический цикл	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
$2\text{Na}_{(\text{т})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	- 417,98
$\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})}$	- 296,90
$\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{3(\text{г})}$	- 98,95
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$	- 573,38

В результате суммирования получим:



Стандартная энтальпия образования сульфата натрия $\Delta_f H_{298, \text{Na}_2\text{SO}_4}^\circ$ будет равна сумме стандартных энтальпий $\Delta_r H_{298,i}^\circ$ всех реакций, образующих цикл:

$$\Delta_f H_{298, \text{Na}_2\text{SO}_4}^\circ = (-417,98) + (-296,90) + (-98,95) + (-573,38) = -1387,21 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. $\Delta_f H_{298, \text{Na}_2\text{SO}_4}^\circ = -1387,21 \text{ кДж/моль}$

5.3. Направление реакции в изолированной системе. Стандартная энтропия реакции

Пример 5.4. Вычислите изменение энтропии при образовании раствора хлорида натрия объемом 200 мл с массовой долей 0,9 %. Плотность раствора 1,005 г/мл. Данный раствор можно считать идеальным.

Примечание. Такой раствор используется в медицине в качестве заменителя плазмы крови и называется изотоническим раствором.

Решение. Изменение энтропии при образовании идеального раствора $\Delta_{mix} S^\circ$ вычисляется по

уравнению
$$\Delta_{mix} S^\circ = -R \sum_i n_i \ln X_i, \quad (5.3),$$

где n_i - количество i -го компонента (моль), X_i - мольная доля i -го компонента, равная

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Определим массу раствора NaCl объемом 200 мл:

$$m_{\text{раствора}} = V\rho = 200 \cdot 1,005 = 201 \text{ г.}$$

В растворе содержится:

хлорида натрия: $m_{NaCl} = m_{\text{раствора}} \omega = 201 \cdot 0,9 \cdot 10^{-2} = 1,809 \text{ г,}$

воды: $m_{H_2O} = 201 - 1,809 = 199,191 \text{ г.}$

Количества веществ (моль) в растворе равны:

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{1,809}{58,5} = 0,031 \text{ моль;} \quad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{199,191}{18} = 11,066 \text{ моль}$$

Мольные доли компонентов соответственно равны :

$$X_{NaCl} = \frac{0,031}{0,031 + 11,066} = 0,0028; \quad X_{H_2O} = \frac{11,066}{11,066 + 0,031} = 0,9972$$

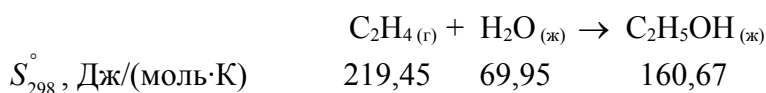
Изменение энтропии при образовании раствора составит

$$\Delta_{mix} S^\circ = -R[n_{NaCl} \ln X_{NaCl} + n_{H_2O} \ln X_{H_2O}] = -8,314(0,031 \ln 0,0028 + 11,066 \ln 0,9972) = 454,595 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия при растворении NaCl в воде увеличивается на 454,595 Дж/К, что подтверждает самопроизвольное растворение соли.

Ответ. $\Delta_{mix} S^\circ = 454,595 \text{ Дж/К}$

Пример 5.5. Обоснуйте возможность или невозможность получения в изолированной системе при стандартном давлении и температуре $T=298 \text{ К}$ этилового спирта посредством реакции гидратации этилена по уравнению:



Решение. Согласно второму закону термодинамики в изолированной системе самопроизвольно могут протекать процессы, в которых энтропия возрастает.

Стандартная энтропия реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_j \nu_j S_{298,j}^\circ - \sum_i \nu_i S_{298,i}^\circ \quad (5.4)$$

Подставляя в уравнение (5.4) стандартные энтропии образования веществ, получим

$$\Delta_r S_{298}^\circ = S_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 160,67 - 219,45 - 69,95 = -128,73 \text{ Дж/К}$$

Уменьшение стандартной энтропии реакции указывает на невозможность самопроизвольного протекания этой реакции в изолированной системе при стандартном давлении и температуре $T=298 \text{ К}$.

Ответ: $\Delta_r S_{298}^\circ = -128,73 \text{ Дж/К}$, реакция при стандартном давлении и температуре $T=298 \text{ К}$ в изолированной системе самопроизвольно протекать не может

Примечание. Большинство химических реакций протекает с выделением или поглощением теплоты, т.е. в неизолированной системе, в которой энтропия может как увеличиваться, так и уменьшаться, поэтому изменение энтропии не может однозначно определять термодинамическую возможность процесса.

5.4. Направление реакции в закрытой системе. Стандартная энергия Гиббса реакции

Пример 5.6. В производстве синтетические спирты получают гидратацией алкенов.

Покажите возможность получения этилового спирта гидратацией этилена по уравнению, приведенному в примере 5.5, рассчитав изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в стандартных условиях при температуре $T=298 \text{ К}$.

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	=	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	52,30		(- 285,83)		(- 276,98)
S_{298}° , Дж/(моль·К)	219,45		69,95		160,67
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	68,14		(- 237,23)		(- 174,15)

Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину $\Delta_r G_{298}^\circ$.

Решение. Стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ \quad (5.5)$$

Для реакции, протекающей в стандартных условиях при температуре $T=298 \text{ К}$

уравнение (5.5) запишем в виде $\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ$.

Стандартную энергию Гиббса реакции, протекающей в стандартных условиях при температуре $T=298 \text{ К}$, можно вычислить и другим способом, используя значения стандартных энергий Гиббса образования веществ по уравнению (5.6):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{298}^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ \quad (5.6)$$

где $\Delta_r G_{298}^\circ$ - стандартная энергия Гиббса реакции; $\Delta_r H_{298}^\circ$ - стандартная энтальпия реакции;

$\Delta_r S_{298}^\circ$ - стандартная энтропия реакции; $\Delta_f G_{298}^\circ$ - стандартная энергия Гиббса образования 1 моль вещества.

а) Рассчитаем $\Delta_r G_{298}^\circ$ по уравнению (5.5). Стандартная энтальпия реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$ в соответствии с уравнением (5.1) равна

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -276,98 - 52,30 - (-285,83) = -43,45 \text{ кДж}$$

Стандартная энтропия реакции рассчитана в примере 5.5: $\Delta_r S_{298}^\circ = -128,73 \text{ Дж/К}$.

Стандартная энергия Гиббса будет равна

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = -43,45 - 298(-128,73 \cdot 10^{-3}) = -5,09 \text{ кДж.}$$

б) Рассчитаем $\Delta_r G_{298}^\circ$ по уравнению (5.6):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_f G_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -174,15 - 68,14 - (-237,23) = -5,06 \text{ кДж}$$

Оба результата практически совпадают.

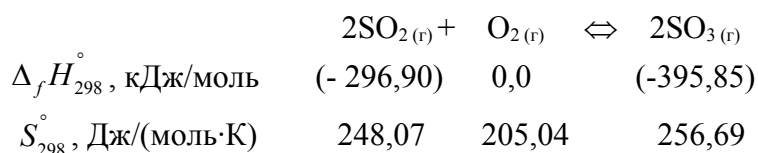
Уменьшение энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G_{298}^\circ < 0$) указывает на термодинамическую возможность ее протекания в закрытой системе при стандартных условиях и температуре 298К.

Самопроизвольному протеканию реакции способствует энтальпийный фактор ($\Delta_r H_{298}^\circ < 0$), а энтропийный фактор ($\Delta_r S_{298}^\circ < 0$) препятствует. Реакция контролируется энтальпийным

фактором и самопроизвольное ее протекание возможно при условии $|\Delta H_T^\circ| > |T\Delta S_T^\circ|$, т. е. при низких температурах.

Ответ. Поскольку $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$, в закрытой системе реакция может протекать самопроизвольно при низких температурах.

Пример 5.7. При контактном способе получения серной кислоты используется каталитическое окисление кислородом оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции:



Рассчитайте температуру, при которой равновероятны как прямое, так и обратное протекание реакции. Как нужно изменить условия протекания реакции (p , T), чтобы она протекала преимущественно в прямом направлении?

Решение. Температура, при которой равновероятны оба направления реакции, характеризует наступление в системе термодинамического равновесия при заданных условиях и может быть

определена из условия $\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = 0$, откуда $T = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{\Delta_r S_{298}^\circ}$.

По уравнениям (5.1) и (5.4) рассчитываем $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$ и температуру T :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2\Delta_f H_{298,SO_3}^\circ - \Delta_f H_{298,O_2}^\circ - 2\Delta_f H_{298,SO_2}^\circ = 2(-395,85) - 0 - 2(-296,90) = -197,90 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S_{298,SO_3}^\circ - S_{298,O_2}^\circ - 2S_{298,SO_2}^\circ = 2 \cdot 256,69 - 205,04 - 2 \cdot 248,07 = -187,80 \text{ Дж/К},$$

$$T = \frac{197900}{187,80} = 1053,78 \text{ К}.$$

При температуре $T = 1053,78 \text{ К}$ реакция протекает в обоих направлениях с равной вероятностью, система находится в состоянии равновесия.

В соответствии с принципом Ле-Шателье реакция преимущественно в прямом направлении будет протекать при $T < 1053,78 \text{ К}$, так как реакция экзотермическая ($\Delta_r H_{298}^\circ < 0$).

При протекании реакции объем системы уменьшается, поскольку среди продуктов реакции находится меньше газообразных веществ, чем среди реагентов, т. е. $\Delta_r n_{(\text{газ})} < 0$:

$$\Delta_r n_{(\text{газ})} = n_{SO_3} - n_{SO_2} - n_{O_2} = 2 - 2 - 1 = -1,$$

поэтому реакция в прямом направлении будет протекать при давлении выше стандартного, равного 101,3 кПа.

Ответ: $T = 1053,78 \text{ К}$, реакция в прямом направлении будет протекать при повышении давления и понижении температуры.

5.5. Расчет константы равновесия реакции по изменению стандартной энергии Гиббса

Пример 5.8. Для реакции $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ рассчитайте значение константы

равновесия при температуре 900 К, если $\Delta_r G_{900}^\circ = -28,88 \text{ кДж}$. Напишите выражение константы равновесия K_p .

Решение. Стандартная энергия Гиббса связана с константой равновесия K_p уравнением:

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} \quad (5.7)$$

Подставляя данные, находим численное значение константы равновесия и записываем ее выражение:

$$K_p^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{28880}{8,31 \cdot 900}\right) = 47,53; \quad K_p^\circ = \frac{\tilde{p}_{SO_3}^2}{\tilde{p}_{SO_2}^2 \tilde{p}_{O_2}},$$

где $\tilde{p}_{SO_3}$, $\tilde{p}_{SO_2}$, $\tilde{p}_{O_2}$ - относительные (т. е. отнесенные к стандартному давлению) равновесные парциальные давления газов.

Ответ. $K_p^\circ = 47,53; \quad K_p^\circ = \frac{\tilde{p}_{SO_3}^2}{\tilde{p}_{SO_2}^2 \cdot \tilde{p}_{O_2}}$

5.6. Зависимость константы равновесия реакции от температуры. Уравнение изобары химической реакции.

Пример 5.9. Оцените среднее значение энтальпии реакции $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$, если давление углекислого газа при температуре $T_1 = 420$ К составляет 4,5 кПа, а при повышении температуры до $T_2 = 470$ К возрастает до 921 кПа.

Решение. Среднее значение энтальпии реакции можно рассчитать на основании уравнения изобары химической реакции

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

или в интегральной форме
$$\ln \frac{K_{p_2}^\circ}{K_{p_1}^\circ} = \frac{\Delta_r H_T^\circ (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1},$$

откуда среднее значение энтальпии реакции $\Delta_r H_T^\circ$ равно

$$\Delta_r H_T^\circ = \frac{RT_2 T_1 \ln \frac{K_{p_2}^\circ}{K_{p_1}^\circ}}{(T_2 - T_1)} \quad (5.8)$$

Стандартная константа равновесия данной гетерогенной реакции определяется только парциальным давлением углекислого газа

$$K_p^\circ = \tilde{p}_{CO_2},$$

где $\tilde{p}_{CO_2}$ - относительное парциальное давление углекислого газа $\tilde{p}_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2}^\circ}$, здесь p_{CO_2} -

парциальное давление CO_2 , $p_{CO_2}^\circ$ - стандартное давление CO_2 , равное 101,3 кПа.

Подставим данные в уравнение (5.8) и определим среднее значение энтальпии реакции

$$\Delta_r H_T^\circ = \frac{8,31 \cdot 470 \cdot 420 \cdot \ln \frac{921}{4,5}}{(470 - 420)} = 174500 \text{ Дж} = 174,5 \text{ кДж}.$$

Ответ. $\Delta_r H_T^\circ = 174,5 \text{ кДж}$, реакция эндотермическая

5.7. Определение направления реакции в состоянии, отличающемся от стандартного

Уравнение изотермы химической реакции

Пример 5.10. Для реакции $\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, протекающей в автоклаве объемом 1 л при некоторой постоянной температуре, константа равновесия $K_c^0 = 4,0$.

Определите, в каком направлении будет протекать реакция, если в реакционной смеси при этой температуре находятся: а) 1 моль Cl_2 , 1 моль H_2 и 4 моль HCl ; б) 0,5 моль Cl_2 , 1 моль H_2 и 0,2 моль HCl ; в) 1 моль Cl_2 , 1 моль H_2 и 2,0 моль HCl .

Решение. Для определения направления реакции при заданном составе и постоянной температуре используем уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_c^0 + RT \ln \Pi_c,$$

где $\Delta_r G_T^0$ - стандартная энергия Гиббса, K_c^0 - концентрационная константа равновесия, Π_c - дробь, аналогичная по построению константе равновесия, но относящаяся к неравновесному состоянию смеси.

При $\Pi_c \neq K_c$ в системе может протекать прямой или обратный процесс до установления состояния равновесия, характеризующегося равенством $\Pi_c = K_c$.

При $\Pi_c > K_c$ стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_T^0 > 0$ и процесс самопроизвольно может протекать только в обратном направлении, при $\Pi_c < K_c$ стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_T^0 < 0$ и процесс будет самопроизвольно протекать в прямом направлении.

$$\text{а) } \Pi_c = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} = \frac{(n_{\text{HCl}}/V)^2}{(n_{\text{Cl}_2}/V)(n_{\text{H}_2}/V)} = \frac{4^2}{1 \cdot 1} = 16 > K_c, \quad \Delta_r G_T^0 > 0 - \text{ процесс в прямом}$$

направлении невозможен, может протекать только в обратном направлении;

$$\text{б) } \Pi_c = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} = \frac{(n_{\text{HCl}}/V)^2}{(n_{\text{Cl}_2}/V)(n_{\text{H}_2}/V)} = \frac{0,2^2}{0,5 \cdot 1} = 0,08 < K_c, \quad \Delta_r G_T^0 < 0 - \text{ процесс}$$

самопроизвольно протекает в прямом направлении;

$$\text{в) } \Pi_c = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} = \frac{(n_{\text{HCl}}/V)^2}{(n_{\text{Cl}_2}/V)(n_{\text{H}_2}/V)} = \frac{2^2}{1 \cdot 1} = 4 = K_c, \quad \Delta_r G_T^0 = 0 - \text{ система находится в}$$

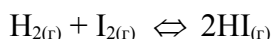
состоянии термодинамического равновесия, процесс самопроизвольно протекает как в прямом, так и обратном направлении.

Ответ: а) процесс в прямом направлении невозможен; б) процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении; в) система находится в состоянии термодинамического равновесия, процесс самопроизвольно протекает как в прямом, так и в обратном направлении

6. Химическое равновесие

6.1. Равновесие в гомогенной системе

Пример 6.1. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции



выражается уравнением

$$\lg K_a = \frac{302,4}{T} - 1,448 \lg T + 0,210 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,054 \cdot 10^5}{T^2} + 5,290$$

Вычислите численное значение константы равновесия при $T = 600$ К и равновесный состав смеси, если в сосуд емкостью 5 л введено 10 моль H_2 и 10 моль I_2 .

Решение. Подставив в уравнение, выражающее температурную зависимость константы равновесия, конкретное значение температуры, вычислим K_a :

$$\begin{aligned} \lg K_a &= \frac{302,4}{600} - 1,448 \lg 600 + 0,210 \cdot 10^{-3} \cdot 600 + \frac{0,054 \cdot 10^5}{600^2} + 5,290 = \\ &= 0,504 - 4,023 + 0,126 + 0,015 + 5,290 = 1,912; \quad K_a = 81,66. \end{aligned}$$

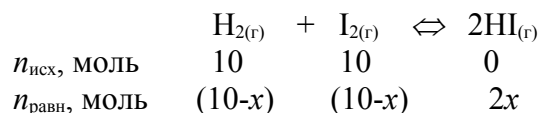
Реакция протекает без изменения количества молей газов (т.е. без изменения объема), поэтому все константы равновесия численно одинаковы $K_a = K_c = K_p$.

Изменения количеств веществ в реакции взаимосвязаны стехиометрическим уравнением реакции и законом сохранения:

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{I}_2}}{\nu_{\text{I}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{HI}}}{\nu_{\text{HI}}} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{I}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{HI}}}{2}. \quad (6.1)$$

Обозначим изменения реагентов водорода и иода $\Delta n_{\text{H}_2} = \Delta n_{\text{I}_2} = x$, тогда для иодида водорода

$\Delta n_{\text{HI}} = 2x$. Таким образом,



Концентрационная константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{[(2x/5)]^2}{[(10-x)/5][(10-x)/5]} = \frac{4x^2}{(10-x)^2} = 81,66$$

Из решения квадратного уравнение $77,66x^2 - 1633,2x + 8166 = 0$ находим: $x_1 = 12,842$; $x_2 = 8,188$.

Корень x_1 не подходит, поскольку его значение больше исходного количества водорода.

В равновесной смеси находятся:

$$\text{H}_2 \text{ и } \text{I}_2 - \text{по } (10-x) = 10 - 8,188 = 1,812 \text{ моль,}$$

$$\text{HI} - (2x) = 2 \cdot 8,188 = 16,376 \text{ моль.}$$

Ответ. $K_c = 81,66$; в равновесной смеси находятся 1,812 моль H_2 , 1,812 моль I_2 , 16,376 моль HI.

Пример 6.2. При температуре 918 К и общем давлении 101,3 кПа степень диссоциации пентахлорида фосфора на трихлорид и хлор по уравнению $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ равна $\alpha = 33\%$. Вычислите константы равновесия K_p и K_c .

Решение. Константа равновесия K_p выражается через равновесные парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} \quad (6.2)$$

Равновесное парциальное давление газа равно общему давлению, умноженному на равновесную

молярную долю газа в газовой смеси: $p_i = p_0 X_i$, где $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

Степень диссоциации характеризует количество разложившегося вещества, поэтому, приняв исходную концентрацию PCl_5 , равной 1 моль, получим по α молей образующихся PCl_3 и Cl_2 :

	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	
$n_{\text{исх}}, \text{ моль}$	1		0		0	; $\sum n_{\text{исх}} = 1 \text{ моль}$
$n_{\text{равн}}, \text{ моль}$	$(1 - \alpha)$		α		α	; $\sum n_{\text{равн}} = (1 + \alpha) \text{ моль}$

Вычисляем равновесные парциальные давления газов и значение константы равновесия K_p :

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p_0 \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \quad p_{\text{PCl}_5} = p_0 \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = p_0 \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} = 101,3 \frac{0,33^2}{(1 - 0,33^2)} = 12,4 \text{ кПа}$$

Константа равновесия K_c связана с константой равновесия K_p выражением

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n} \quad (6.3),$$

где Δn – изменение количества молей газообразных веществ в реакции, определяемое как разность $\Delta n_{(r)} = \sum n_{(\text{прод}, r)} - \sum n_{(\text{реак}, r)} = 1 + 1 - 1 = 1$

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n} = 12400 (8,31 \cdot 918)^{-1} = 1,62 \text{ моль}$$

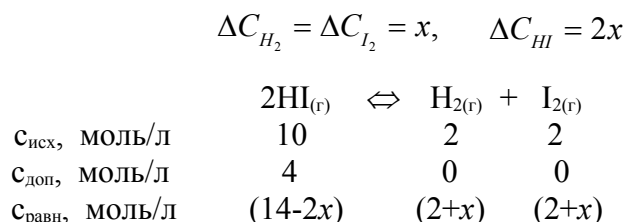
Ответ. $K_p = 12,4 \text{ кПа}$; $K_c = 1,62 \text{ моль}$

Пример 6. 3. При некоторой постоянной температуре в гомогенной системе $2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ установилось равновесие при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{HI}] = 10,0$; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2,0$. Равновесие нарушили, дополнительно введя в систему 4 моля HI. Через некоторое время в системе установилось новое химическое равновесие. Вычислите новые равновесные концентрации веществ.

Решение. Введение дополнительного количества реагента HI в соответствии с принципом Ле-Шателье приводит к смещению положения равновесия в сторону образования продуктов реакции H_2 и I_2 . При установлении нового равновесия концентрации всех реагирующих веществ изменяются, а их соотношение, выражаемое константой равновесия, остается неизменным.

Вычислим значение константы равновесия $K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{2 \cdot 2}{10^2} = 0,04$

Новые равновесные концентрации веществ $[\text{H}_2]^*$, $[\text{I}_2]^*$, $[\text{HI}]^*$ найдем из значения константы равновесия K_c . Обозначим изменение концентраций реагирующих веществ (см. пример 6.1):



$$K_c = \frac{[\text{H}_2^*][\text{I}_2^*]}{[\text{HI}^*]^2} = \frac{(2+x)^2}{(14-2x)^2} = 0,04$$

Упрощаем решение квадратного уравнения, извлекая корень квадратный из левой и правой его частей и беря положительное его значение, получаем $x = 0,57$.

Решив полное квадратное уравнение, приходим к такому же значению: $x_1 = 0,57$ и $x_2 = -8,0$.

Второй корень является недействительным.

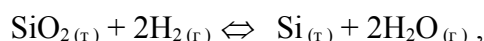
Новые равновесные концентрации реагентов равны (моль/л): $[\text{HI}]^* = 12,86$; $[\text{H}_2]^* = [\text{I}_2]^* = 2,57$.

Увеличение концентраций продуктов по сравнению с начальными подтверждает смещение равновесия реакции при увеличении концентрации реагента в сторону образования продуктов.

Ответ. $[\text{HI}]^* = 12,86$ моль/л; $[\text{H}_2]^* = [\text{I}_2]^* = 2,57$ моль/л

6.2. Равновесие в гетерогенной системе

Пример 6.4. Вычислите равновесные концентрации газообразных веществ для реакции



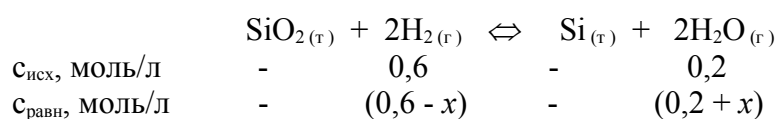
если в некоторый момент времени концентрации (моль/л) составили: водорода - 0,6; водяного пара – 0,2. Константа равновесия $K_c = 1,0$, температура постоянна.

Решение. Концентрации и парциальные давления твердых веществ SiO_2 и Si не влияют на положение равновесия и величину константы равновесия, которая может быть записана в виде:

$$K_c = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$$

Реакция протекает без изменения объема $\Delta n_{(г)} = 0$, изменения концентраций газов будут

одинаковыми (см. пример 6.1): $\Delta C_{H_2} = \Delta C_{H_2O} = x$.

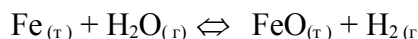


$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{(0,2 + x)^2}{(0,6 - x)^2} = 1,0, \quad \text{откуда } x = 0,2.$$

Равновесные концентрации водорода и водяного пара будут одинаковыми и равными 0,4 моль/л.

Ответ. $[H_2O_{(г)}] = [H_2] = 0,4 \text{ моль/л}$

Пример 6.5. В сосуде объемом 0,001 м³ при исходном давлении водяного пара $p_0(\text{H}_2\text{O}) = 130,3$ кПа и температуре 423 К протекает реакция



При достижении в системе равновесия парциальное давление водорода становится равным $p_{\text{равн}}(\text{H}_2) = 128,3$ кПа. В сосуд при постоянной температуре дополнительно вводят водяной пар под давлением $p_{\text{доп}}(\text{H}_2\text{O}) = 303,3$ кПа.

Определите количество образовавшегося водорода (в молях и граммах).

Решение. Реакция протекает без изменения объема, равновесное парциальное давление водяного пара будет равно

$$p_{\text{равн}, \text{H}_2\text{O}} = p_{0, \text{H}_2\text{O}} - p_{\text{равн}, \text{H}_2} = 130,3 - 128,3 = 2 \text{ кПа}$$

Вычисляем константу равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2, \text{равн}}}{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{равн}}} = \frac{128,3}{2} = 64,15$$

При дополнительном введении водяного пара реакция начнет протекать в прямом направлении до установления нового состояния равновесия с иными значениями равновесных парциальных давлений газов, значение константы равновесия при этом останется неизменным.

Обозначим новые равновесные давления водорода и водяного пара $p_{H_2}^*$ и $p_{H_2O}^*$ соответственно.

Новое равновесное парциальное давление водорода $p_{H_2}^*$ определим из константы равновесия:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^*}{p_{H_2O}^*} = \frac{1,283 \cdot 10^5 + p_{H_2}^*}{0,02 \cdot 10^5 + 3,033 \cdot 10^5 - p_{H_2}^*} = 64,15$$

$$p_{H_2}^* = \frac{K_p \cdot 3,053 \cdot 10^5 - 1,283 \cdot 10^5}{1 + K_p} = \frac{64,15 \cdot 3,053 \cdot 10^5 - 1,283 \cdot 10^5}{1 + 64,15} = 2,99 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Количество молей водорода определяем из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2}^* \cdot V}{RT} = \frac{2,99 \cdot 10^5 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 423} = 0,085 \text{ моль}$$

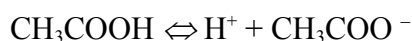
Масса образовавшегося водорода $m_{H_2} = M_{H_2} \cdot n_{H_2} = 2 \cdot 0,085 = 0,17 \text{ г}$

Ответ. $n_{H_2} = 0,085 \text{ моль}$; $m_{H_2} = 0,17 \text{ г}$

6.3. Равновесие в растворах слабых электролитов.

Пример 6.6. Вычислите степень диссоциации и pH 0,001М CH_3COOH при $T = 298 \text{ К}$. Константа диссоциации CH_3COOH $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации уксусной кислоты имеет вид:



Концентрационная константа диссоциации кислоты в соответствии с законом разбавления Оствальда записывается в виде

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \approx \alpha^2 C,$$

где α – степень диссоциации, C – молярная концентрация кислоты.

Отсюда можно рассчитать степень диссоциации уксусной кислоты

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,001}} = 0,132$$

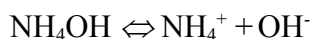
Концентрация ионов водорода равна $[\text{H}^+] = C\alpha = 0,001 \cdot 0,132 = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Водородный показатель среды: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,32 \cdot 10^{-4}) = 3,88$.

Ответ: $[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $\text{pH} = 3,88$

Пример 6.7. Определите степень диссоциации, концентрацию ионов OH^- и pH 0,1M NH_4OH при $T = 298 \text{ K}$. Как изменится степень диссоциации, концентрация ионов OH^- и pH раствора NH_4OH при введении в него 1 моля NH_4Cl , степень диссоциации которого равна 1,0? Изменением объема раствора можно пренебречь. Константа диссоциации NH_4OH $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации NH_4OH имеет вид:



Концентрационная константа диссоциации

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \approx \alpha^2 C,$$

отсюда степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,33 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрация ионов OH^- равна $[\text{OH}^-] = C\alpha = 0,1 \cdot 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Концентрацию ионов водорода находим из ионного произведения воды при $T = 298 \text{ K}$:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}, \quad \text{откуда} \quad [\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,5 \cdot 10^{-12}$$

Водородный показатель среды: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(7,5 \cdot 10^{-12}) = 11,12$.

При введении в раствор слабого электролита NH_4OH сильного электролита NH_4Cl , полностью распадающегося на ионы NH_4^+ и Cl^- , в растворе увеличивается концентрация ионов NH_4^+ , что приводит к смещению равновесия диссоциации NH_4OH в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате чего понижается степень диссоциации слабого электролита, и изменяется pH раствора.

Подтвердим этот вывод расчетом. Концентрация ионов NH_4^+ в растворе NH_4OH , содержащем NH_4Cl , равна $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_{\text{NH}_4\text{OH}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,33 \cdot 10^{-3} + 1,0 \approx 1,0$ моль/л, т. е. практически определяется концентрацией сильного электролита.

Новую концентрацию OH^- найдем по значению константы диссоциации K_b :

$$[\text{OH}^-]^* = \frac{K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1,0} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

из которой определим новую степень диссоциации NH_4OH :

$$\alpha^* = \frac{[\text{OH}^-]^*}{C} = \frac{1,77 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Новое значения $[\text{H}^+]$ находим из ионного произведения воды K_w :

$$[H^+]^* = \frac{K_w}{[OH^-]^*} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-6}} = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

Водородный показатель среды pH^* : $pH^* = -\lg[H^+]^* = -\lg(5,6 \cdot 10^{-9}) = 8,25$.

Вычисления подтвердили уменьшение концентрации ионов OH^- , степени диссоциации и pH в результате смещения равновесия диссоциации NH_4OH при увеличении концентрации иона NH_4^+ .

Ответ: $\alpha = 1,33 \cdot 10^{-2}$, $[OH^-] = 1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH = 11,12$; $\alpha^* = 1,77 \cdot 10^{-5}$;

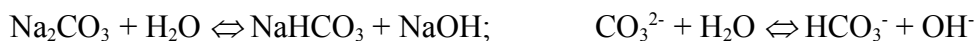
$$[OH^-]^* = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } pH^* = 8,25$$

Пример 6.8. Вычислите константу и степень гидролиза карбоната натрия, протекающего по первой ступени, в водном растворе, содержащем 0,1 моль/л Na_2CO_3 .

Константы диссоциации угольной кислоты:



Решение. Запишем уравнение гидролиза Na_2CO_3 по первой ступени в молекулярной и молекулярно-ионной формах



Константа гидролиза K_γ может быть выражена через ионное произведение воды K_w и константу диссоциации угольной кислоты по второй ступени $K_{a,2}$:

$$K_\gamma = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-][OH^-][H^+]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_{a,2}}$$

Вычисляем константу гидролиза:

$$K_\gamma = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

Степень гидролиза h определяется из уравнения: $K_\gamma = \frac{h^2}{1-h} C \approx h^2 C$,

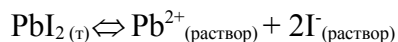
откуда
$$h = \sqrt{\frac{K_\gamma}{C}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,58 \cdot 10^{-2} = 4,58 \%$$

Ответ: $K_\gamma = 2,1 \cdot 10^{-4}$; $h = 4,58\%$

6.4. Гетерогенное равновесие в электролитах. Условие выпадения осадка

Пример 6.9. В промышленных сточных водах концентрация катионов свинца (II) не должна превышать 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли очистка сточных вод от свинца осаждением его в виде иодида при $T=298$ К. Произведение растворимости PbI_2 при $T=298$ К $PP = 8,2 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Иодид свинца в насыщенном растворе вследствие малой растворимости полностью диссоциирован на ионы по уравнению



При диссоциации 1 моля PbI_2 образуется 1 моль ионов Pb^{2+} и 2 моля ионов I^{-} , т. е. $C_{\text{I}^{-}} = 2C_{\text{Pb}^{2+}}$.

Тогда $PP_{\text{PbI}_2} = (C_{\text{Pb}^{2+}})(C_{\text{I}^{-}})^2 = (C_{\text{Pb}^{2+}})(2C_{\text{Pb}^{2+}})^2 = 4C_{\text{Pb}^{2+}}^3$,

откуда находим концентрацию ионов свинца: $C_{\text{Pb}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{PP_{\text{PbI}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,2 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Определим массу ионов Pb^{2+} , содержащихся в 1 л раствора при данной температуре:

$$m = C_{\text{Pb}^{2+}} M_{\text{Pb}^{2+}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot 207 = 0,263 \text{ г/л} = 263 \text{ мг/л},$$

где $M_{\text{Pb}^{2+}}$ - молярная масса свинца, г/моль.

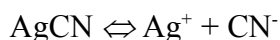
Так как полученное значение существенно превышает предельно допустимую концентрацию ионов Pb^{2+} , равную 0,1 мг/л, то очистка сточных вод от свинца путем осаждения его в виде иодида возможна.

Ответ. При данных условиях очистка обеспечивается.

Пример 6.10. Произведение растворимости AgCN при температуре $T=298 \text{ К}$ равно $PP=1,6 \cdot 10^{-14}$.

Каковы концентрации ионов Ag^{+} и CN^{-} в насыщенном растворе цианида серебра при этой температуре? Как изменятся концентрации ионов при введении в раствор при постоянной температуре 0,01 моля нитрата серебра, степень диссоциации которого равна 1,0? Изменением объема раствора можно пренебречь.

Решение. В насыщенном растворе AgCN устанавливается равновесие



Концентрации ионов Ag^{+} и CN^{-} одинаковы и равны

$$C_{\text{Ag}^{+}} = C_{\text{CN}^{-}} = \sqrt{PP_{\text{AgCN}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

При введении сильного электролита, практически полностью диссоциирующего на ионы по уравнению $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$, в растворе увеличивается концентрация ионов Ag^{+} , что приводит к нарушению равновесия, выпадению осадка AgCN и установлению новых равновесных концентраций ионов Ag^{+} и CN^{-} .

Новая концентрации ионов серебра равна $C_{\text{Ag}^{+}}^{*} = C_{\text{Ag}^{+}} + C_{\text{Ag}^{+}} = 1,26 \cdot 10^{-7} + 0,01 = 0,01 \text{ моль/л}$.

Новую концентрацию цианид – ионов определим из произведения растворимости:

$$C_{\text{CN}^{-}}^{*} = \frac{PP_{\text{AgCN}}}{C_{\text{Ag}^{+}}^{*}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

В результате введения в насыщенный раствор AgCN вещества, содержащего одноименный ион

Ag^+ , произошло увеличение концентрации Ag^+ в $\frac{0,01}{1,26 \cdot 10^{-7}} \cong 8 \cdot 10^4$ раз и уменьшение

концентрации CN^- в $\frac{1,26 \cdot 10^{-7}}{1,6 \cdot 10^{-12}} \cong 8 \cdot 10^4$ раз в результате выпадения осадка AgCN.

Ответ. $C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{CN}^-} = 1,26 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}^* = 0,01$ моль/л; $C_{\text{CN}^-}^* = 1,6 \cdot 10^{-12}$ моль/л

Пример 6.11. Вычислите растворимость (моль/л и г/л) сульфата бария в чистой воде и растворе сульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/л. Произведение растворимости сульфата бария равно $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Растворимость соли определяется концентрацией иона Ba^{2+} , которую можно вычислить из произведения растворимости BaSO_4 :

$$s_{\text{BaSO}_4} = C_{\text{Ba}^{2+}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$m_{\text{BaSO}_4} = n_{\text{BaSO}_4} \cdot M_{\text{BaSO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 137,33 \cong 1,37 \cdot 10^{-3}$$

Растворимость сульфата бария в присутствии сульфата натрия, содержащего одноименный ион SO_4^{2-} , уменьшится (см. пример 6.10) и станет равной:

$$s_{\text{BaSO}_4}^* = \frac{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}{(C_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$\text{и } m_{\text{BaSO}_4}^* = n_{\text{BaSO}_4}^* \cdot M_{\text{BaSO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-8} \cdot 137,33 \cong 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Растворимость BaSO_4 в растворе сульфата натрия уменьшилась в 1000 раз по сравнению с его растворимостью в чистой воде.

Ответ. $s_{\text{BaSO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $m_{\text{BaSO}_4} \approx 1,37 \cdot 10^{-3}$ г/л; $s_{\text{BaSO}_4}^* = 1,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $m_{\text{BaSO}_4}^* \approx 1,37 \cdot 10^{-6}$ г/л

Пример 6.12. Какую массу хлорида кальция нужно добавить к 1 л 0,001M Na_2SO_4 , чтобы выпал осадок сульфата кальция? $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уравнение реакции



Осадок образуется при выполнении условия $C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} \geq \text{PP}_{\text{CaSO}_4}$

Концентрацию ионов SO_4^{2-} принимаем равной концентрации соли Na_2SO_4 (см. пример 6.10):

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Из условия образования осадка определяем концентрацию ионов Ca^{2+} :

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \geq \frac{PP_{\text{CaSO}_4}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{0,001} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

и массу CaCl_2 , которую нужно добавить, чтобы выпал осадок CaSO_4 :

$$m_{\text{CaCl}_2} \geq n_{\text{CaCl}_2} M_{\text{CaCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 110,98 \cong 1,89 \text{ г/л.}$$

Ответ. $m_{\text{CaCl}_2} \geq 1,89 \text{ г/л}$

7. Электрохимические процессы

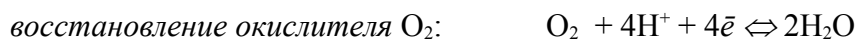
7.1. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

Пример 7.1. Историки считают, что одной из причин гибели Римской империи было использование древними римлянами свинцовых труб для водопровода и посуды. Отравление свинцом происходит медленно, по мере накопления его в организме. Свинцовое отравление римлян подтверждается результатами анализа их останков.

Обсудите возможность растворения свинца в воде ($\text{pH} = 7$), если стандартные электродные потенциалы свинца и кислорода соответственно равны:

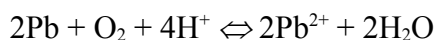


Решение. Растворение свинца в воде происходит по окислительно-восстановительной реакции, уравнение которой можно составить, исходя из условия самопроизвольного перехода электронов от восстановителя к окислителю. Восстановитель, отдавая электроны, имеет меньшее значение электродного потенциала, окислитель, принимая электроны, имеет большее значение потенциала. На основании этого запишем уравнения процессов окисления и восстановления, а также общее ионно-молекулярное уравнение в направлении его самопроизвольного протекания:



В реакции число принятых электронов должно быть равно числу отданных. Для составления общего уравнения реакции стехиометрические коэффициенты первой реакции необходимо умножить на 2 и алгебраически просуммировать обе реакции:

общее уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



Определим электродвижущую силу (ЭДС) данной окислительно-восстановительной реакции. ЭДС есть максимальная разность между равновесными электродными потенциалами окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_{ок} - \varphi_{восст.} \quad (7.1)$$

Потенциал кислородного электрода зависит от pH среды и относительного парциального давления кислорода:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 - 0,059pH + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{O_2} \quad (7.2)$$

Принимая парциальное давление кислорода равным стандартному давлению, потенциал кислородного электрода рассчитываем по уравнению

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 - 0,059pH \quad (7.3)$$

тогда $E = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O} - \varphi_{Pb^{2+}} = (1,229 - 0,059 \cdot 7) - (-0,126) = 0,942 \text{ В.}$

Самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции возможно при понижении энергии Гиббса, которое связано с ЭДС реакции уравнением:

$$\Delta_r G^\circ = -zFE, \quad (7.4)$$

где z – общее число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея: $F \approx 96500 \text{ Кл/моль (экв)}$; E – ЭДС окислительно-восстановительной реакции.

Определим изменение энергии Гиббса в реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -4 \cdot 96500 \cdot 0,942 \cdot 10^{-3} = -363,61 \text{ кДж}$$

Положительное значение ЭДС реакции и отрицательное значение изменения энергии Гиббса подтверждают её самопроизвольное протекание.

Ответ. При достаточной концентрации кислорода в воде свинец растворяется, переходя в ионное состояние

Пример 7.2. В технике для травления меди обычно применяется трихлорид железа. Можно ли при стандартных условиях окислить медь с помощью трихлорида кобальта CoCl_3 ? Ответ подтвердите расчетом.

Приведите уравнения процессов окисления и восстановления, а также общее уравнение реакции в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

Стандартные электродные потенциалы: $\varphi_{Co^{3+}/Co^{2+}}^0 = 1,81 \text{ В}$; $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ В}$

Решение. Так как $\varphi_{Co^{3+}/Co^{2+}}^0 > \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0$, уравнения процессов окисления и восстановления можно записать следующим образом:

процесс окисления восстановителя: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$

процесс восстановления окислителя: $\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$

Запишем суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции в направлении ее самопроизвольного протекания:



Согласно (7.1), в стандартных условиях $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}}$, откуда

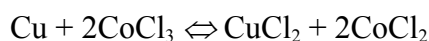
$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,81 - 0,34 = 1,47 \text{ В}$$

Изменение энергии Гиббса рассчитываем по уравнению (7.4):

$$\Delta_r G^{\circ} = -zFE^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 1,47 = -283710 \text{ Дж.}$$

Поскольку $E^{\circ} > 0$ и $\Delta_r G^{\circ} < 0$, травление меди в растворах CoCl_3 возможно.

При этом протекает реакция



Ответ. Возможно; $E^{\circ} = 1,47 \text{ В}$; $\Delta_r G^{\circ} = -283710 \text{ Дж.}$

7.2. Процессы в гальваническом элементе

Пример 7.3. Алюминиевая и медная пластины соединены внешним проводником и погружены в растворы их хлоридов с активностью ионов $a_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-3}$; $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-1}$.

Приведите схему гальванического элемента, уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте работу, изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, при температуре $T = 298 \text{ К}$.

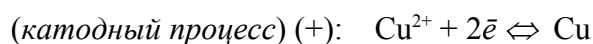
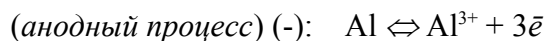
Стандартные электродные потенциалы: $\varphi^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,662 \text{ В}$; $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ В}$.

Решение. Анодом в данном гальваническом элементе является алюминиевая пластина, катодом – медная, поскольку $\varphi^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} < \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

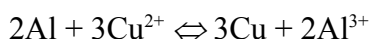
Схема гальванического элемента имеет вид:



Электродные процессы описываются уравнениями:



Уравнение токообразующей реакции является суммой уравнений электродных процессов:



Максимальное значение электрической работы, совершаемой при протекании реакции в гальваническом элементе, равно

$$W = zFE. \quad (7.5)$$

По уравнению (7.1) рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{ок} - \varphi_{восст} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Al^{3+}/Al}^{\circ}$$

Потенциалы металлических электродов рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \log a_i \quad (7.6)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал; z – число электронов, участвующих в электродном процессе; a_i – активность ионов металла в растворе.

Вычисляем потенциалы анода и катода:

$$\varphi_{анод} = \varphi_{Al^{3+}/Al} = \varphi_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,059}{3} \log(10^{-3}) = -1,662 - 0,059 = -1,721 \text{ В}$$

$$\varphi_{катод} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log(10^{-1}) = 0,337 - 0,029 = 0,307 \text{ В}$$

По уравнению (7.5) рассчитываем работу:

$$W = 6 \cdot 96500 \cdot (0,307 + 1,721) \cdot 10^{-3} = 1174,5 \text{ кДж}$$

Работа, совершаемая в реакции при постоянной температуре и давлении, равна убыли энергии Гиббса реакции, т. е. $W = -\Delta_r G$, откуда

$$\Delta_r G = -W = -zFE = -1174,5 \text{ кДж.}$$

Стандартная энергия Гиббса связана с константой равновесия K_a° уравнением

$$\ln K_a^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}$$

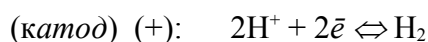
При равновесии $\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r G = -zFE^{\circ} = zF(\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Al^{3+}/Al}^{\circ})$, откуда

$$K_a^{\circ} = e^{\frac{1118050}{8,31 \cdot 298}} = e^{474}$$

Ответ. $W = 1174,5 \text{ кДж}$; $\Delta_r G = -1174,5 \text{ кДж}$; $K_a^{\circ} = e^{474}$, токообразующая реакция практически необратима.

Пример 7.4. Гальванический элемент состоит из двух водородных электродов, погруженных в растворы с разными значениями pH: $pH_1 = 3$ и $pH_2 = 10$. Приведите уравнения электродных реакций, рассчитайте ЭДС гальванического элемента. Укажите, какой электрод является анодом, какой – катодом. К какому типу относится данный гальванический элемент?

Решение. Так как на аноде происходит процесс окисления, а на катоде – восстановление, в гальваническом элементе будут протекать следующие электродные реакции:



Потенциал водородного электрода зависит от pH раствора и относительного парциального давления водорода:

$$\varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} \quad (7.7)$$

Принимая парциальное давление водорода равным стандартному давлению и заменяя активность ионов водорода величиной pH, потенциал водородного электрода рассчитываем по уравнению:

$$\varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = -0,059 \text{pH} \quad (7.8)$$

Рассчитаем потенциалы водородных электродов по уравнению (7.8):

$$\text{при } \text{pH}_1 = 3: \quad \varphi_1 = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}; \quad \text{при } \text{pH}_2 = 10: \quad \varphi_2 = -0,059 \cdot 10 = -0,59 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi_1 > \varphi_2$, электрод, погруженный в раствор с $\text{pH}_1 = 3$, будет катодом, а электрод, погруженный в раствор с $\text{pH}_2 = 10$, – анодом.

ЭДС образованного гальванического элемента рассчитываем по уравнению

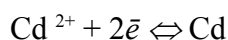
$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = -0,177 - (-0,59) = 0,413 \text{ В}.$$

Данный элемент относится к *концентрационным гальваническим элементам*, так как состоит из двух одинаковых по своей природе электродов (с одной и той же электродной реакцией), но с различной активностью электролита.

Ответ. ЭДС = 0,413 В; концентрационный гальванический элемент

7.3. Процессы при электролизе

Пример 7.5. Ионы кадмия (II) относятся к экологически вредным ионам ($\text{ПДК}_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1 \text{ мг/м}^3$), их можно удалить из раствора по реакции восстановления, например, электрическим током:



Рассчитайте теоретическое количество электричества, которое необходимо для восстановления кадмия из раствора объемом 10 м^3 с концентрацией $1,12 \text{ кг/м}^3 \text{ Cd}^{2+}$.

Решение. Количество электричества определяем из уравнения Фарадея:

$$m = Kq = KIt, \quad (7.9)$$

где m – масса вещества, претерпевшего электрохимическое превращение; q – количество электричества; K – электрохимический эквивалент; I – сила тока; t – время прохождения тока.

Электрохимический эквивалент равен

$$K = \frac{M_{\text{эке}}}{F} = \frac{M}{zF}, \quad (7.10)$$

где $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента вещества, F – число Фарадея, $F = 96484 \approx 96500$ Кл/моль; M – молярная масса вещества; z – число электронов, участвующих в электродной реакции.

Масса полностью восстановленного из 10 м^3 раствора кадмия составляет

$$m = 1,12 \text{ кг/м}^3 \cdot 10 \text{ м}^3 = 11,2 \text{ кг}$$

Необходимое количество электричества рассчитаем по уравнению

$$q = \frac{m}{K} = \frac{mzF}{M} = \frac{11,2 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 96500}{112,4} = 1,92 \cdot 10^7 \text{ Кл}$$

Ответ. $q = 1,92 \cdot 10^7 \text{ Кл}$

Пример 7.6. Для защиты металлических деталей от коррозии в некоторых случаях используют медь, наносимую на изделие электрохимическим способом. Определите массу выделившейся на катоде меди при электролизе водного раствора сульфата меди CuSO_4 , если на аноде выделилось 700 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Составьте уравнения электродных реакций и суммарное уравнение процесса.

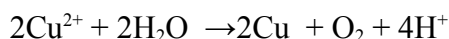
Решение. В водных растворах сульфата меди содержатся ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} , образующиеся в результате диссоциации CuSO_4 , и молекулы воды. При электролизе на аноде окисляются молекулы

воды, на катоде восстанавливаются ионы меди, так как $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ > \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$.

Схема всего процесса может быть представлена следующим образом:



Суммарное уравнение процесса электролиза имеет вид



Согласно закону эквивалентов, количества вещества эквивалентов кислорода и меди одинаковы. Определим, сколько эквивалентов кислорода выделилось при электролизе. При нормальных условиях (температура $T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$ и давлении $101,3 \text{ кПа}$) один моль кислорода, имеющий молярную массу 32 г/моль , согласно закону Авогадро занимает объем $22,4 \text{ л}$. Один моль эквивалентов кислорода имеет молярную массу 8 г/моль и занимает при этих условиях объем $5,6 \text{ л}$.

Следовательно, в 700 мл кислорода содержится эквивалентов $n_{\text{экв}} = \frac{0,700}{5,6} = 0,125 \text{ моль}$.

Столько же образовалось эквивалентов меди, откуда масса меди

$$m = M_{\text{экв}} \cdot n_{\text{экв}} = \frac{M \cdot n_{\text{экв}}}{z} = \frac{63,54 \cdot 0,125}{2} = 3,97 \text{ г}$$

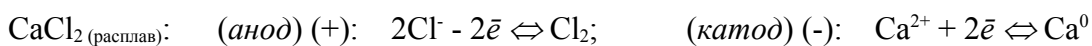
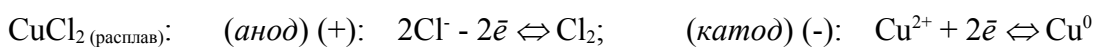
Ответ. $m = 3,97$ г.

Пример 7.7. Будут ли различаться по составу продукты электролиза расплавов и водных растворов хлоридов кальция и меди? Приведите уравнения электродных реакций, протекающих на графитовых электродах. Возникают ли экологические проблемы при проведении этих процессов? Ответ аргументируйте.

Решение. 1. Рассмотрим электролиз расплавов хлоридов кальция и меди. В расплавах соли полностью диссоциируют на ионы:



При прохождении электрического тока через расплавы солей на аноде будут окисляться анионы хлора, на катоде – восстанавливаться катионы металлов:

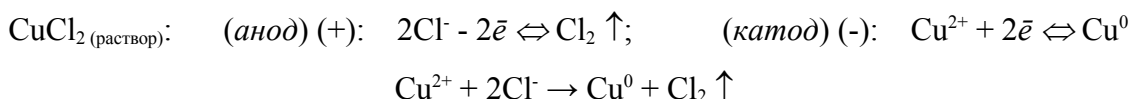


Суммарные уравнения процессов электролиза расплавов солей имеют вид:

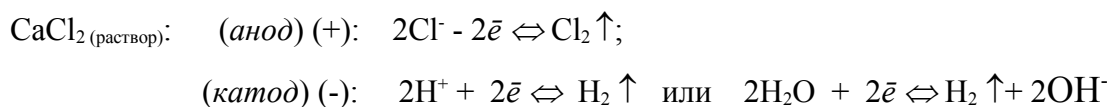


2. Рассмотрим электролиз водных растворов хлоридов кальция и меди.

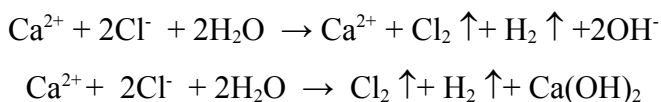
При электролизе водного раствора хлорида меди на аноде окисляются хлорид-ионы, на катоде восстанавливаются катионы меди, суммарное уравнение электролиза водного раствора останется таким же, как и при электролизе расплава:



В водном растворе хлорида кальция на аноде окисляются хлорид-ионы, на катоде восстанавливаются катионы водорода, точнее, молекулы воды, так как значения их стандартных электродных потенциалов более положительные ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0\text{В}$, $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-}^\circ = -0,828\text{В}$), чем потенциал кальция ($\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ = -2,87\text{В}$):



Суммарное уравнение электролиза водного раствора CaCl_2 будет иным



Продукты электролиза расплава и водного раствора CaCl_2 различны.

При проведении описанных процессов возникают экологические проблемы, связанные с воздействием выделяющегося хлора на живые организмы, прежде всего на человека. Хлор

представляет собой ядовитый газ с резким запахом. Он вызывает раздражение дыхательных путей, а вдыхание большого его количества может привести к гибели от удушья. Эти обстоятельства необходимо учитывать при организации и проведении технологических процессов в масштабах производства.

Ответ. При электролизе расплава и водного раствора хлорида меди образуются одинаковые продукты, а при электролизе расплава и раствора хлорида кальция продукты различны.

7.4. Электрохимическая коррозия

Пример 7.8. Опишите процессы, протекающие при коррозии никелированного железа во влажном воздухе. Составьте схему коррозионного гальванического элемента.

Стандартные электродные потенциалы: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$

Решение. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определяем более активный металл, который в гальванической паре Fe – Ni будет анодом. Таким металлом является железо, потенциал которого меньше, поэтому оно будет подвергаться окислению. На никелевом катоде восстанавливается окислитель – кислород.

Схема коррозионного элемента:

(анод) (Fe) (-) Fe|H₂O, O₂|O₂/OH⁻ (+) (Ni) (катод)

Электродные процессы:

(анод) (Fe) (-): $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$

(катод) (Ni) (+): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

Токообразующая реакция: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$

Пример 7.9. Вычислите потенциал свинца, корродирующего в деаэрированной среде при температуре $T=298 \text{ К}$ и стандартном давлении, если продуктами коррозии являются гидроксид свинца (II) и водород. Стандартный электродный потенциал: $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$,

произведение растворимости $PP_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 5,1 \cdot 10^{-16}$.

Решение. Электродный потенциал свинца вычисляем по уравнению Нернста (7.6):

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{z} \log(a_{\text{Pb}^{2+}})$$

Активность ионов свинца $a_i = C_i \gamma_i \cong C_i$ находим из произведения растворимости Pb(OH)₂ (см. пример 6.9):

$$PP_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = C_{\text{Pb}^{2+}} C_{\text{OH}^-}^2 = C_{\text{Pb}^{2+}} (2C_{\text{Pb}^{2+}})^2 = 4C_{\text{Pb}^{2+}}^3$$

откуда

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{PP_{\text{Pb}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,1 \cdot 10^{-16}}{4}} = 5,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Электродный потенциал свинца

$$\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg(5,03 \cdot 10^{-6}) = -0,126 - 0,156 = -0,282 \text{ В.}$$

Ответ. $\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = -0,282 \text{ В}$

Пример 7.10. Образец меди, частично покрытой оловом, подвергается коррозии в природной воде (рН=8,1), при температуре 298 К и стандартном давлении. С какой деполяризацией – кислородной или водородной может протекать процесс? Активность ионов корродирующего металла примите равной 10^{-6} .

Стандартные электродные потенциалы: $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,337 \text{ В}$, $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^{\circ} = -0,136 \text{ В}$.

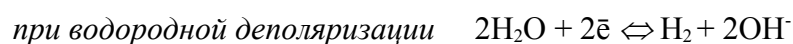
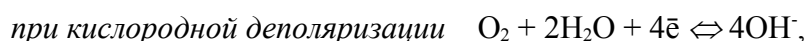
Решение. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов меди и олова, определяем, что подвергаться коррозии будет олово, являющееся в гальванической паре Cu – Sn анодом:



Вычисляем потенциал анода по уравнению Нернста (7.6):

$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn} = \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Sn^{2+}} = -0,136 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,313 \text{ В}$$

На медном катоде в слабощелочной среде могут протекать катодные реакции:



Вычисляем потенциалы кислородного электрода по уравнению (7.3):

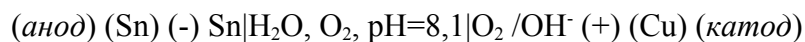
$$\varphi_{O_2/OH^{-}} = 1,229 - 0,059 pH = 1,229 - 0,059 \cdot 8,1 = +0,751 \text{ В,}$$

и водородного электрода по уравнению (7.8):

$$\varphi_{H_2O/H_2} = -0,059 pH = -0,059 \cdot 8,1 = -0,478 \text{ В}$$

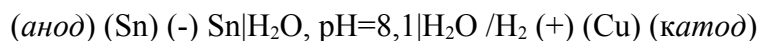
Для соответствующих схем коррозионных элементов определяем ЭДС элементов:

при кислородной деполяризации:



$$E_1 = \varphi_{O_2/OH^{-}} - \varphi_{Sn^{2+}/Sn} = 0,751 - (-0,313) = 1,064 \text{ В;}$$

при водородной деполяризации:



$$E_2 = \varphi_{H_2O/H_2} - \varphi_{Sn^{2+}/Sn} = -0,478 - (-0,313) = -0,165 \text{ В}$$

Коррозия меди с оловянным покрытием (луженой меди) в природной воде с рН=8,1 может протекать только с кислородной деполяризацией, поскольку для водородной деполяризации

$E_2 < 0$, что определяет знак $\Delta_r G_{298,2}^{\circ} > 0$.

Ответ. Коррозия луженой меди в воде может протекать только с кислородной деполяризацией, при этом разрушается металл покрытия – олово.

Пример 7.11. Изделия из сплавов меди во влажном воздухе, содержащем CO₂, покрываются пленкой (CuOH)₂CO₃ в результате реакции

	2Cu _(г)	+ H ₂ O _(ж)	+ O _{2(г)}	+ CO _{2(г)}	⇌ (CuOH) ₂ CO _{3(г)}
S_{298}° , Дж/(моль·К)	0,0	(-285,83)	0,0	(-393,51)	(-1051,0)
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	33,14	69,95	205,04	213,66	211,60
$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	0,0	(-237,23)	0,0	(-394,37)	(-900,90)

Определите термодинамическую возможность процесса при стандартном давлении и температуре $T = 298$ К. Рассчитайте ЭДС коррозионного элемента. Оцените температуру, при которой процесс становится невозможным.

Решение. Вычисляем изменение стандартной энергии Гиббса (см. пример 5.6, уравнение 5.6):

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_f G_{298, (CuOH)_2CO_3}^{\circ} - 2 \Delta_f G_{298, Cu}^{\circ} - \Delta_f G_{298, H_2O}^{\circ} - \Delta_f G_{298, CO_2}^{\circ} = -900,90 - 2 \cdot 0 - (-237,23) - 0 - (-394,37) = -269,30 \text{ кДж.}$$

Понижение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^{\circ} < 0$ указывает на термодинамическую возможность процесса при стандартных условиях и определяет возможность совершения полезной работы системой, в данной случае работы по переносу электрического заряда: $W = -\Delta_r G_T^{\circ} = zFE$,

где z – общее количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой в гальваническом элементе; F – число Фарадея, равное 96484 Кл/моль(экв); E – ЭДС элемента.

$$\text{ЭДС коррозионного элемента: } E = -\frac{\Delta_r G_{298}^{\circ}}{zF} = -\frac{(-269,30 \cdot 10^3)}{4 \cdot 96484} = 0,698 \text{ В.}$$

Температура, при которой коррозия изделий из сплавов меди становится невозможной, может быть определена из условия термодинамического равновесия, при наступлении которого процесс равновероятен в обоих направлениях (см. пример 5.7):

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^{\circ}}{\Delta_r S_{298}^{\circ}} = \frac{[-1051,0 - 2 \cdot 0 - (-285,83) - 0]10^3}{(211,60 - 2 \cdot 33,14 - 213,66 - 205,04)} = \frac{(-371,66)10^3}{-343,33} = 1082,5 \text{ К.}$$

Реакция протекает с выделением теплоты ($\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$), поэтому согласно принципу Ле-Шателье она термодинамически возможна при температуре $T < 1082,5$ К и становится невозможной при температуре $T > 1082,5$ К.

Ответ. $\Delta_r G_{298}^{\circ} = -269,35$ кДж; $E = 0,698$ В; $T > 1082,5$ К

Задачи для самостоятельного решения

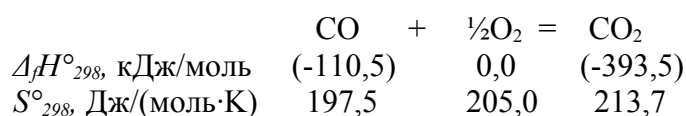
1. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в растворе, полученном растворением 9,6 г гидроксида натрия в 200 г воды.
2. Для приготовления 1 л раствора соляной кислоты с массовой долей 30,5 % был использован хлороводород, полученный при слабом нагревании смеси хлорида натрия и концентрированной серной кислоты (массовая доля $\omega=98$ %, плотность $\rho=1841$ г/л). Рассчитайте израсходованные массу хлорида натрия и объем серной кислоты.
3. Медицинский раствор нашатырного спирта является водным раствором аммиака с массовой долей 3% . Определите массу и объем газообразного аммиака, требующегося для приготовления 1 л раствора при давлении 101,3 кПа и температуре 20°C.
4. При промышленном получении медного купороса медный лом окисляют кислородом воздуха и полученный оксид меди (II) растворяют в серной кислоте. Вычислите расход меди и 80%-ной серной кислоты, требующийся для получения 100 кг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
5. Определите молярную массу эквивалентов металла, если при растворении 20 мг металла при температуре 18°C и давлении 101,3 кПа был получен водород объемом 12,12 мл.
6. Рассчитайте молярную массу эквивалентов кислоты и определите ее формулу, если на нейтрализацию 1 л раствора кислоты с массовой долей 20,4 % и плотностью 1,10 г/мл, израсходовано 1,12 л раствора гидроксида натрия с массовой долей 18,3 % и плотностью 1,20 г/мл.
7. Определите молярную массу эквивалентов металла, если 13,29 мг металла при взаимодействии с соляной кислотой вытеснил 5,00 мл водорода, собранного под водой и измеренного при давлении $P = 101,3$ кПа и температуре 293 К. Давление насыщенного пара воды при этой температуре $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,34$ кПа. Назовите металл, степень окисления которого равна двум.
8. Определите, используя закон эквивалентов, какое вещество находится в избытке, если к 10 г раствора азотной кислоты прибавили 10 г раствора гидроксида калия.
9. Определите молярную массу эквивалентов галогена, если в галогениде некоторого металла массовая доля галогена составляет 49,16 %, а в оксиде этого же металла массовая доля кислорода составляет 20,70 %. Молярная масса эквивалентов кислорода равна 8,00 г/моль.

10. По заданным координатам (период, группа) установите элемент в периодической системе элементов, составьте полную электронную формулу его атома в стабильном и возбужденном состояниях. Изобразите электронно-графические диаграммы внешнего электронного уровня атома в этих состояниях: а) (4 период, 16 группа); б) (5 период, 1 группа); в) (3 период, 17 группа); г) (3 период, 15 группа).
11. 15 группа).
12. Запишите значения четырех квантовых чисел: главного n , орбитального l , магнитного m_l и спинного m_s для каждого из электронов внешнего энергетического уровня атома в стабильном и максимально возбужденном состояниях: а) P; б) Ti; в) Mn; г) S.
13. Составьте полные электронные формулы атомов, объясните изменение первой энергии ионизации (эВ) в ряду элементов: а) Li (5,39), Na (5,14), K (4,34); б) Li (5,39), Be (9,32), B (8,296); в) Zn (9,39), Cd (8,99), Hg (10,34); г) O (13,61), F (17,42), Ne (21,56).
14. Используя метод молекулярных орбиталей, объясните различные значения энергии ионизации (кДж/моль) в частицах: а) O_2 (498) и O_2^- (394); б) I_2 (153) и I_2^+ (254); в) P_2 (489) и S_2 (426); г) H_2 (436) и H_2^+ (260).
15. Используя метод молекулярных орбиталей, объясните различные значения длины связи (пм) в ряду частиц: а) O_2^- (134), O_2 (121), O_2^+ (112); б) F_2^+ (133), F_2 (142), F_2^- (150).
16. Используя метод валентных связей, объясните экспериментально установленное строение молекул или ионов, укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома, изобразите перекрывание орбиталей, обоснуйте наличие или отсутствие у частицы электрического момента: а) $BeCl_2$, линейная, $\angle Cl-Be-Cl = 180^\circ$; б) BBr_3 , плоский треугольник, $\angle Br-B-Br = 120^\circ$; в) $[BeF_4]^{2-}$, тетраэдр, $\angle F-Be-F = 109,5^\circ$; г) NOF , угловая, $\angle H-O-F = 97^\circ$.
17. Используя метод валентных связей, объясните одинаковую геометрическую форму частиц, укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома, наличие σ - или π -связей, изобразите перекрывание орбиталей: а) линейная: частицы BeF_2 и CO_2 ; б) линейная: частицы COS и $CNCl$; в) плоская треугольная: частицы $AlBr_3$ и $COCl_2$; г) тетраэдрическая: частицы CF_4 и $[BF_4]^-$.
18. В водоем со сточными водами попал гербицид, начальная концентрация которого в водоёме составила 10^{-4} моль/л. Определите период превращения гербицида при взаимодействии его с компонентами среды и изменение его концентрации через 120 ч, если реакция протекает по первому порядку и константа скорости равна 10^{-6} с.
19. Получение аммиака из простых веществ основано на реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Рассчитайте концентрации азота и водорода при концентрации аммиака 0,5 моль/л, если в начальный момент времени они были равны: $C_{N_2} = 1,5$ моль/л; $C_{H_2} = 2,5$ моль/л; $C_{NH_3} = 0$ моль/л.

20. В результате химических реакций при постоянной температуре за 30 с в реакционном пространстве объёмом 1 л образовались следующие количества веществ: а) H_2 – 10 г; б) H_2O – 18 г; в) H_2S – 17 г. Установите, какая из этих реакций протекает быстрее.
21. При изучении кинетики реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{CS}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$ было обнаружено, что при повышении давления метана в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. К тем же результатам привело увеличение давления паров серы в 2 раза. Составьте кинетическое уравнение реакции. Каковы порядки реакции по каждому из исходных веществ и общий порядок реакции? Как изменится скорость реакции: а) при увеличении общего давления в системе в 2 раза; б) при увеличении давления метана в 3 раза?
22. Рассчитайте, как изменится скорость реакции восстановления железа оксидом углерода по реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$, если: а) увеличить давление CO в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 2 раза.
23. Растворение образца алюминия в растворе гидроксида калия при 20°C заканчивается через 36 мин., а при 40°C такой же образец металла растворяется за 4 мин. Рассчитайте время, за которое данный образец металла растворится при 65°C . Составьте уравнение происходящей реакции.
24. Реакция разложения сульфурилхлорида $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ описывается кинетическим уравнением первого порядка с константой скорости $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ при температуре 320°C . Рассчитайте, какая часть исходного количества SO_2Cl_2 разложится за 90 мин.
25. Реакция омыления эфира раствором щелочи $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ описывается уравнением скорости второго порядка. Константа скорости реакции равна $5,4 \text{ л}/(\text{мин} \cdot \text{моль})$. Какая молярная доля (%) эфира прореагирует за 20 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,05 \text{ моль/л}$?
26. Докажите, что реакция разложения ацетона $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ является реакцией первого порядка. Установлено, что концентрация ацетона во времени изменяется следующим образом: в начальный момент – $25,4 \text{ моль/л}$, через 15 мин от начала реакции – $9,83 \text{ моль/л}$, через 30 мин – $3,81 \text{ моль/л}$.
27. Энергия активации реакции разложения иодида водорода при использовании платинового катализатора уменьшается с 168 до 59 кДж/моль при 450 К. Оцените, во сколько раз возрастает скорость реакции при постоянной температуре.
28. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы в живых организмах при температуре 37°C равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Рассчитайте, во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента. На сколько градусов должна быть повышена темпе-

ратура тела, чтобы с такой же скоростью проходили процессы усвоения сахарозы без фермента?

29. Радиоактивность природных вод в основном вызвана присутствием в ней естественных радиоактивных изотопов калия, радия, радона, урана. Их периоды полураспада составляют: ^{40}K - $1,3 \cdot 10^9$ лет; ^{226}Ra - 1600 лет; ^{222}Rn - 3,8 суток; ^{238}U - 4,5 лет. Вычислите, как изменится содержание каждого вещества через указанное число лет: а) 1 год; б) 10 лет; в) 100 лет; г) 200 лет.
30. Одним из вредных компонентов выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания является оксид углерода (II). Его можно нейтрализовать окислением:



Определите тепловой эффект и изменение внутренней энергии реакции в стандартных условиях при температуре 298 К. При какой температуре в системе наступит равновесие? Если в системе установится равновесие, то какие внешние воздействия будут способствовать нейтрализации CO? Дайте обоснованный ответ.

31. Газовые выбросы тепловых станций и двигателей внутреннего сгорания содержат оксиды азота. Реакции их образования очень сложны, но в наиболее простом виде их можно представить уравнениями: а) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}$; б) $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$.

Рассчитайте тепловые эффекты реакций при 298 К и укажите, какая из них является эндотермической, какая – экзотермической. Определите, протекание какой реакции более вероятно при стандартной температуре. Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль): $\text{O}_2 - 0$; $\text{NO} - 90,47$; $\text{NO}_2 - 33,5$. Стандартные энтропии образования веществ S°_{298} (Дж/(моль·К)): $\text{O}_2 - 205,0$; $\text{NO} - 210,6$; $\text{NO}_2 - 240,5$.

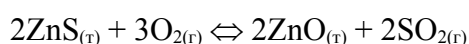
32. При добыче природного газа создаются серьёзные экологические проблемы из-за наличия в нём токсичного сероводорода. Рассмотрите термодинамическую возможность превращения H_2S в элементарную серу при стандартном давлении и температуре $T=298$ К: а) по реакции окисления кислородом воздуха; б) по реакции окисления с помощью диоксида серы SO_2 . Составьте уравнения реакций, рассчитайте, какое количество серы можно получить из $11,2 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ (при нормальных условиях) и сколько потребуется для этого кислорода и диоксида серы. Стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta_f G^\circ_{298}$ (кДж/моль): $\text{H}_2\text{S}_{(г)} - (-33,8)$; $\text{O}_{2(г)} - 0$; $\text{S}_{(г)} - 0,19$; $\text{SO}_{2(г)} - (-300,2)$; $\text{H}_2\text{O}_{(г)} - (-228,6)$.
33. Озоновый слой атмосферы Земли, образующийся на высоте 100 км, поглощает ультрафиолетовое излучение, ослабляя его вредное воздействие на живые организмы; озон при

этом превращается в кислород. Обсудите термодинамическую возможность превращения озона при стандартном давлении и температуре $T=298\text{ К}$, предположив, что процесс распада описывается уравнением $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$. Как изменяется устойчивость озона при повышении температуры?

Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль): $\text{O}_2 - 0$; $\text{O}_3 - 142,2$.

Стандартные энтропии образования веществ S°_{298} (Дж/(моль·К)): $\text{O}_2 - 205,0$; $\text{O}_3 - 228,8$.

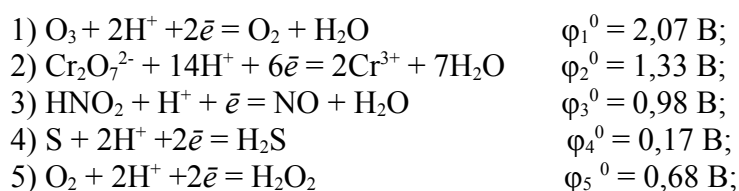
34. Исходным сырьём пирометаллургического способа получения цинка в промышленности является сульфид цинка, окисление которого происходит в соответствии с реакцией



Изменение концентрации каких веществ будет способствовать смещению равновесия в системе в сторону образования продуктов реакции? Определите концентрацию диоксида серы в некоторый момент протекания реакции, когда концентрация кислорода составляет 2 моль/л, если при постоянной температуре состояние равновесия в системе установилось при концентрации кислорода, равной 0,5 моль/л. Константа равновесия $K_c = 12,5$. Поясните, почему производство цинка представляет экологическую опасность.

35. Степень диссоциации $\text{PCl}_{5(\text{г})}$ при $T_1 = 470\text{ К}$ и общем давлении 1 атм равна $\alpha_1 = 0,22$, при $T_2 = 520\text{ К}$ и таком же давлении составляет $\alpha_2 = 0,86$. Рассчитайте среднее значение энтальпии реакции диссоциации $\text{PCl}_{5(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$.
36. Для осветления питьевой воды к ней добавляют сульфат алюминия. Образуется студнеобразный гидроксид алюминия, который хорошо адсорбирует взвешенные в воде частицы. Рассчитайте остаточную концентрацию катионов алюминия в воде с $\text{pH} = 6,55$ при температуре 25°C . Произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-34}$.
37. Константа диссоциации уксусной кислоты в водном растворе $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Вычислите концентрацию ацетат-ионов, ионов водорода и pH 0,01М раствора. Как изменится концентрация ионов водорода и pH раствора уксусной кислоты, если его разбавить в 10 раз?
38. Рассчитайте, во сколько раз концентрация ионов водорода в крови ($\text{pH} = 7,36$) больше, чем в спинномозговой жидкости ($\text{pH} = 7,53$).
39. Константа диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 по первой ступени равна $K_a = 7,11 \cdot 10^{-3}$. Оцените pH 0,01М раствора H_3PO_4 , пренебрегая диссоциацией кислоты по второй и третьей ступеням.
40. Определите степень диссоциации, концентрацию ионов OH^- и pH 0,01н NH_4OH . Константа диссоциации NH_4OH $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

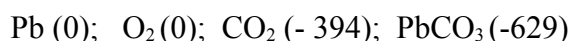
41. Как изменится концентрация ионов OH^- и pH в 0,1M растворе NH_4OH , если к 1 л раствора добавили 5,35 г хлорида аммония, степень диссоциации которого равна 90 %. Константа диссоциации NH_4OH $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.
42. Вычислите константу и степень гидролиза 0,01M раствора KNO_2 . Константа диссоциации азотистой кислоты $K_a = 4,0 \cdot 10^{-4}$.
43. Городская водопроводная вода в обычных условиях содержит 0,02...0,2 мг/л алюминия. ПДК алюминия в питьевой воде составляет 0,5 мг/л. В какой форме алюминий содержится в воде? Можно ли приливанием в воду раствора щелочи обнаружить алюминий по образованию осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$? $\text{PR}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-34}$.
44. В соответствии с «Медико-биологическими требованиями и санитарными нормами...», действующими в России, в питьевой (газированной) воде допустимо содержание (мг/л, не более): свинца – 0,3; кадмия – 0,03; меди – 3,0; цинка – 10,0. Можно ли обнаружить эти вещества в воде добавлением к ней раствора: а) соды Na_2CO_3 (0,01M; 0,1M) ; б) гидроксида натрия (0,01 M; 0,1M)? Произведение растворимости солей: $\text{PbCO}_3 - 7,5 \cdot 10^{-14}$; $\text{CdCO}_3 - 1 \cdot 10^{-12}$; $\text{CuCO}_3 - 2,5 \cdot 10^{-10}$; $\text{ZnCO}_3 - 5,3 \cdot 10^{-11}$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 - 1 \cdot 10^{-15}$; $\text{Cd}(\text{OH})_2 - 4,3 \cdot 10^{-15}$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 - 5,6 \cdot 10^{-20}$; $\text{Zn}(\text{OH})_2 - 1,3 \cdot 10^{-17}$.
45. Оптимальная для здоровья человека массовая концентрация ионов F^- в питьевой воде составляет 1,25 мг/л. Установите, будет ли при температуре 25 °C годной для питья вода, прошедшая очистку от фторид ионов осаждением фторида кальция (без применения избытка катионов кальция). Произведение растворимости $\text{PR}_{\text{CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$
46. Нижний предел бактерицидного действия серебра оценивается концентрацией его в растворе порядка 10^{-6} мг/л. Определите, достаточно ли серебра в насыщенном растворе AgCl для его бактерицидного действия. Произведение растворимости $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.
47. Пероксид водорода H_2O_2 в окислительно-восстановительных реакциях может вести себя как окислитель и как восстановитель. Напишите уравнения реакций с участием пероксида водорода путем комбинирования полуреакций (1)-(4) с полуреакциями (5)-(6) в направлении их самопроизвольного протекания. Рассчитайте ЭДС и $\Delta_r G^0$ реакций при стандартных условиях и $T = 298\text{K}$. Укажите, в каких реакциях H_2O_2 является окислителем. Поясните, почему пероксид водорода относится к экологически чистым окислителям.





48. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, в другом – катодом. Напишите уравнения электродных процессов и токообразующие реакции; вычислите ЭДС этих элементов в стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$, активность ионов $a = 1,0$. Изменится ли ЭДС элементов при уменьшении активности каждого вида ионов? Ответ обоснуйте.
49. В гальваническом элементе один электрод кислородный со стандартным давлением кислорода и $\text{pH} = 4$; а второй – алюминиевый с активностью ионов алюминия $a = 0,01$. Приведите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции; рассчитайте ЭДС при температуре $T = 298 \text{ К}$. Стандартные потенциалы $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$,
 $\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,228 \text{ В}$
50. Электролитическое рафинирование меди, содержащей примеси никеля и серебра, проводят в водном растворе H_2SO_4 . Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? Где окажутся в результате рафинирования меди серебро и цинк? Рассчитайте время, необходимое для проведения электролиза при силе тока 100 А , чтобы на аноде растворилось $2,5 \text{ кг}$ меди при коэффициенте выхода по току 98% .
51. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе водного раствора с $\text{pH} = 3$, содержащего соли меди, цинка и свинца? Активность катионов металлов $a = 1,0$. Дайте обоснованный ответ. Рассмотрите экологический аспект данных процессов.
52. Вычислите объемы водорода и кислорода при нормальных условиях, выделившихся в результате электролиза воды при силе тока 10 А в течение $0,5 \text{ час}$. Коэффициент выхода по току составляет $0,9$. Приведите уравнения электродных реакций.
53. Рассчитайте теоретическое количество электричества, необходимого для катодного осаждения свинца из 5 м^3 отходов, содержащих $1,04 \text{ г/л}$ ионов Pb^{2+} .
54. Одним из способов промышленного получения магния является электролиз расплава хлорида магния. Рассчитайте, какую массу металла можно получить, если в результате электролиза выделился хлор объемом 672 л , измеренный при нормальных условиях. Какие реакции происходят в электролизере?
55. Будет ли покрываться свинец пленкой карбоната при стандартных условиях, если процесс описывается уравнением: $\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{PbCO}_3$? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

Стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta_f G_{298}^\circ$ (кДж/моль):



56. Определите возможность протекания коррозии олова в деаэрированной среде с $\text{pH} = 8,5$ и активностью ионов Sn^{2+} , равной 10^{-4} , при стандартном давлении и температуре $T = 298 \text{ K}$. Приведите уравнения электродных процессов.
57. Рассчитайте потенциал железа, подвергающегося коррозии при температуре $T = 25^\circ \text{C}$, если продуктами коррозии являются водород и гидроксид железа (II), произведение растворимости которого равно $\text{ПР} = 7,9 \cdot 10^{-16}$. Напишите уравнения протекающих процессов.
58. При изучении коррозии высокопрочного сплава алюминия, содержащего цинк (5...9 %), в нейтральной среде было израсходовано 0,068 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определите массу алюминия, перешедшего в раствор. Приведите уравнения электродных процессов.
59. При коррозии никеля, находящегося в контакте с серебром, в кислотной среде при стандартном давлении и температуре $T = 298 \text{ K}$, концентрация ионов никеля в растворе увеличилась с 0,001 моль/л до 0,02 моль/л, при этом изменилось значение pH раствора с 4,0 до 6,0. Как при этом изменилась ЭДС коррозионного элемента?

Список рекомендуемой литературы

1. Методические указания к выполнению домашнего задания по базовому курсу химии (примеры решения): в 2 ч. / [В.И. Ермолаева и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. Ч. 1. – 27 с.
2. Методические указания к выполнению домашнего задания по базовому курсу химии (примеры решения): в 2 ч. / [В.И. Ермолаева и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. Ч. 2. – 27 с.
3. Методические указания к выполнению домашнего задания по неорганической химии / [В.И. Ермолаева и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 40 с.
4. Фадеев, Г.Н. Решение задач по курсу «Химия» для нехимических вузов: учебное пособие. В 2 ч. / Г.Н.Фадеев, Н.Н.Двуличанская. – М.: Дом педагогики. – 2000. – Ч.1. – 72с.
5. Решение задач по курсу «Химия» для нехимических вузов: учебное пособие. В 2 ч. / [Г.Н. Фадеев и др.]. – М.: Дом педагогики. – 2008. – Ч.2. – 64с.
6. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учебное пособие для студентов /З.Е. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с
7. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / [Ю.М. Корнев и др.]. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
8. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техн. направлениям и специальностям / [Б.И. Адамсон и др.]; под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высшая школа, 2006. – 255 с.
9. Зайцев, О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии / О.С.Зайцев. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
10. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л., Андреева. – М.: Гуманитар. Изд. Центр ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Изд. десятое, испр. и дополн. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
12. Химия: Учебник / [А.А. Гуров и др.]. – М.: Изд-во МГТУ, 2004. – 748 с.