

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

ХИМИЯ

Методические указания к практическим занятиям
для направления подготовки
23.03.01 «Технология транспортных процессов»

Пенза 2016

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Х46

Рекомендовано Редсоветом университета
Рецензент – кандидат технических наук А.А. Шумкина (ПГУАС)

Химия: методические указания к практическим занятиям для
Х46 направления подготовки 23.03.01 «Технология транспортных процессов» / Н.Г. Вилкова, А.В. Нуштаева, П.А. Полубояринов. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 48 с.

Содержатся рекомендации по выполнению практических занятий по дисциплине «Химия».

Методические указания подготовлены на кафедре «Физика и химия» и предназначены для студентов 1-го курса направления 23.03.01 «Технология транспортных процессов», изучающих дисциплину «Химия» по программе бакалавриата.

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2016
© Вилкова Н.Г., Нуштаева А.В.,
Полубояринов П.А., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методические указания разработаны для программы дисциплины «Химия», составленной в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования для направления «*Технология транспортных процессов*» (ТТП, квалификация – академический бакалавр).

Дисциплина «Химия» изучается студентами 1-го курса и входит в базовую часть общепрофессионального модуля учебного цикла Б1.Б.2.3.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля) «Химия» (в соответствии с ФГОС ВО):

– способность применять систему фундаментальных знаний (математических, естественнонаучных, инженерных и экономических) для идентификации, формулирования и решения технических и технологических проблем в области технологии, организации, планирования и управления технической и коммерческой эксплуатацией транспортных систем.

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать:

- основы строения вещества, энергетики и кинетики химических реакций, химического равновесия;
- основные соединения элементов и их химические превращения;
- свойства растворов и дисперсных систем;
- основные классы органических соединений;
- основные принципы проведения научных исследований.

Уметь:

- определять возможные направления химических взаимодействий, константы равновесия химических превращений;
- самостоятельно сформулировать задачу научного исследования, наметить пути ее решения, организовать проведение научных исследований, сделать выводы и обобщения.

Владеть:

- знаниями, полученными при изучении курса химии, для выполнения теоретического и экспериментального исследования профессиональной направленности.

1. Строение вещества

В настоящем разделе приведены примеры решения задач по строению вещества, написанию электронных формул элементов, распределению электронов на орбиталях с помощью графических схем. Правильно распределив электроны, можно получить информацию о числе валентных электронов в атоме, а также определить, будет ли изменяться валентность при возбуждении атома.

Для решения приведенных в данном разделе задач необходимо проработать следующие разделы: основные сведения о строении атомов, состав и строение атомных ядер, изотопы, электронные оболочки атомов, постулаты Бора, двойственная природа электрона, поведение электронов в атоме, размещение электронов в атоме, электронные аналоги, нормальное и возбужденное состояние атомов, правила Паули и Хунда, периодическая система элементов Д.И. Менделеева, изменение свойств химических элементов, электроотрицательность, энергия ионизации.

Пример 1. Какие квантовые числа однозначно определяют: а) атомную орбиталь, б) энергетическое состояние электрона в атоме? Какие значения они могут принимать?

Р е ш е н и е

Движение электронов в атоме не может быть описано через понятие траектории, так как оно носит вероятностный, квантованный характер. Пространство, в котором с вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью, В квантовой механике каждая атомная орбиталь описывается тремя квантовыми числами (n, l, m_l). Квантовые числа принимают дискретные, определенные значения.

Главное квантовое число (n) характеризует номер орбитали и энергию электрона, находящегося на данном электронном уровне. Главное квантовое число может принимать любые целые значения от 1 до ∞ . Ближайший к ядру уровень характеризуется минимальной энергией. При увеличении n увеличивается и энергия уровня. Тонкая структура спектральных линий свидетельствует о том, что электроны, находящиеся на одном и том же уровне энергии, все же несколько различаются между собой, т.е. находятся на разных подуровнях (оболочках). Электроны, занимающие разные подуровни данного уровня, отличаются величиной орбитального момента количества движения, равного $\sqrt{l(l+1)}h / 2\pi$, где l – орбитальное квантовое число. Оно может принимать значения от 0 до $n-1$.

Каждому значению l соответствует подуровень энергии. Если $n=1$ (первый электронный уровень), то l принимает только одно значение, равное 0. Следовательно, первый уровень состоит из одного подуровня. Для $n=2$ l имеет два значения, 0 и 1. т.е. второй уровень содержит два подуровня, третий уровень включает три подуровня (табл.1.1).

Для удобства подуровни обозначают не цифрами, а буквами. Все подуровни с $l=0$ обозначают буквой *s*, независимо от того, на каком уровне энергии они находятся. Цифра перед буквой означает главное квантовое число или номер уровня. Например, 2*s*-подуровень (2*s*-оболочка) означает, что *s*-подуровень принадлежит 2-му уровню энергии ($n=2$). Подуровни, для которых $l=1$, обозначают буквой *p*, $l=2$ соответствует *d*-подуровень, а $l=3$ – *f*-подуровень.

Орбитальное квантовое число определяет структуру слоя (число подуровней). Кроме того, оно характеризует форму электронного облака и энергию электронов в атоме.

Т а б л и ц а 1 . 1

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на уровнях и подуровнях

Главное квантовое число, n	Орбитальное число, l	Обозначение подуровня	Магнитное квантовое число, m_l	Спин, m_s	Число состояний	
					на подуровне	на уровне
1	0	s	0	$\pm 1/2$	2	2
2	0	s	0	$\pm 1/2$	2	8
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
3	0	s	0	$\pm 1/2$	2	18
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
	2	d	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	10	
4	0	s	0	$\pm 1/2$	2	32
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
	2	d	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	10	
	3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	$\pm 1/2$	14	

В спектрах атомов, находящихся во внешнем магнитном или электрическом поле, наблюдается расщепление спектральных линий на более тонкие линии. Это свидетельствует о том, что подуровни имеют сложную структуру, которая проявляется при наложении магнитного поля. Данный факт можно объяснить следующим образом. Орбитальный момент количества движения – величина векторная. При наложении внешнего поля направление вектора может совпадать с направлением поля, иметь противоположное направление или принимать промежуточные значения. Количество положений вектора и проекции его на ось, совпадающую с направлением магнитного поля, определяют магнитным квантовым числом m_l .

Магнитное квантовое число может принимать любые целые значения от $-l$ до $+l$, включая нуль. Например, $m_l=0$. Это означает, что подуровень *s* состоит из одной атомной орбитали. Для $l=1$ (*p*-подуровень) m_l принимает три значения: $-1, 0, +1$, т.е. *p*-подуровень имеет три атомные орбитали. Подуровень *d* ($l=2$) состоит из 5 атомных орбиталей, а подуровень *f* ($l=3$) – из 7.

Таким образом, магнитное квантовое число характеризует ориентацию электронных облаков в пространстве относительно друг друга и внешнего магнитного поля.

Атомная орбиталь является той частью объема атома, где может находиться электрон. Форма атомной орбитали различна. s-орбиталь имеет сферическую симметрию (в виде шара). P-орбитали имеют вид объемных восьмерок или гантелей, по-разному ориентированных в пространстве (в трех взаимно перпендикулярных направлениях). Соответственно p-орбитали обозначаются как P_x, P_y, P_z .

Если для описания свойств электронов использовать только три квантовых числа – главное, орбитальное и магнитное, то электроны, находящиеся на одной и той же атомной орбитали, окажутся полностью идентичными. Эксперименты же свидетельствуют о том, что они различаются между собой. Выяснилось, что существует положительная характеристика электрона, называемая спином или внутренним количеством движения. Спин характеризуется спиновым квантовым числом m_s , которое может принимать

два значения: $+\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ и $-\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$. Часто множитель $\frac{h}{2\pi}$ опускают.

Максимальное количество электронов N на уровне определяется по формуле

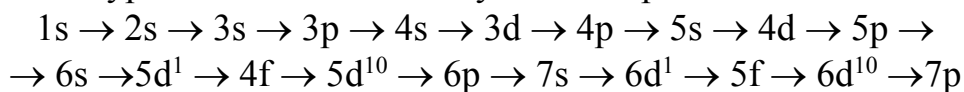
$$N=2n^2,$$

где n – главное квантовое число (номер уровня).

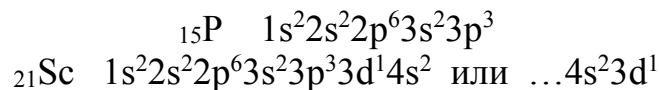
Пример 2. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 21. Покажите распределение электронов в атомах по энергетическим ячейкам (АО).

Р е ш е н и е

Число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Электронная формула отображает распределение электронов в атоме по уровням и подуровням. Последовательность заполнения уровней и подуровней выглядит следующим образом:

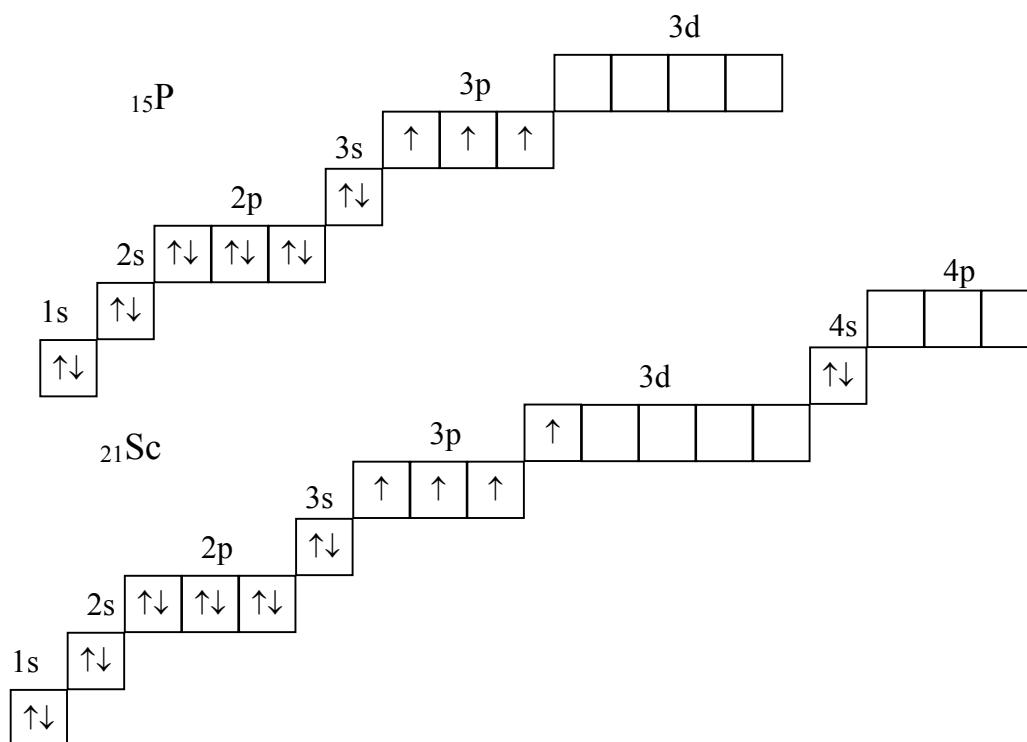


Электронные формулы для элементов № 15 (фосфор) и № 21 (скандий) имеют вид:



Изобразим электронные формулы атомов фосфора и скандия в графической форме, т.е. в виде квантовых ячеек, которые служат схематическим отображением атомных орбиталей. Квантовую ячейку обозначают чаще всего в виде прямоугольника \square , стрелка в квантовой ячейке $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ обозначает электрон с определенным спином. Следует отметить, что структура

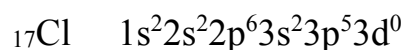
в виде квантовых ячеек полнее отображает структуру атома и даст о нем более полную информацию, чем электронная формула. Так, например, по графической формуле атома можно судить о том, какую валентность будет иметь атом данного конкретного элемента в нормальном, невозбужденном состоянии и какую в возбужденном состоянии и так далее. На одной орбитали в соответствии с принципом Паули может находиться два электрона. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположным спином (правило Хунда).



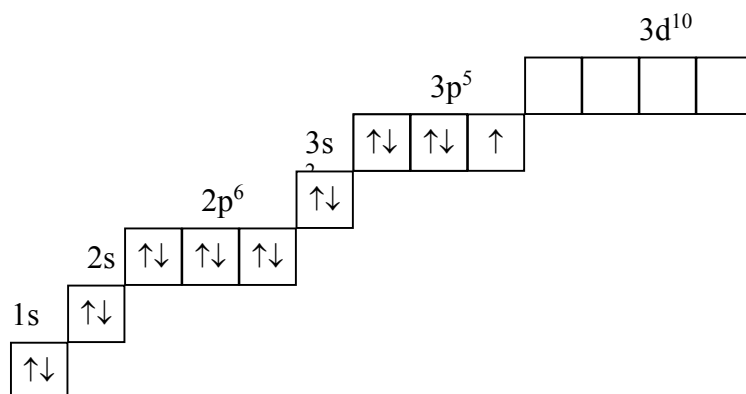
Пример 3. Распределите электроны атома хлора по АО (энергетическим ячейкам) в нормальном и возбужденном состояниях электронной оболочки и укажите возможные валентные состояния хлора при этом.

Решение

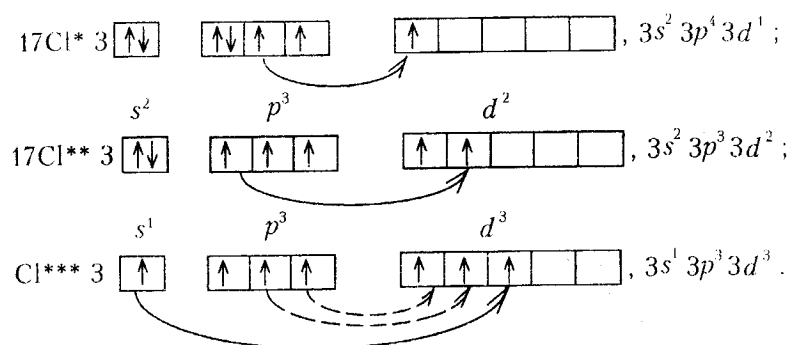
Электронно-структурная формула атома хлора в нормальном состоянии имеет вид:



или в графической форме



Хлор относится к р-элементам, валентные электроны у него находятся на 3-м уровне s- и p-подуровнях. Свободные АО имеются в валентном слое на 3d-подуровне, поэтому в реакциях с химическими элементами, обладающими более высокой ЭО, будет наблюдаться последовательный переход части электронов с 3p- и 3s-подуровней в свободные орбитали. При этом возможны три стадии возбуждения:



Так как валентность элементов определяется прежде всего числом электронов с неспаренным спином, то согласно приведенным электронным конфигурациям хлор может проявлять четыре валентных состояния:



Контрольные вопросы

1. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 10 и 29. Укажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относятся эти элементы?
2. Напишите электронные формулы атомов бария и лантана. Распределите электроны по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относятся данные элементы?
3. Какое максимальное количество электронов могут иметь p- и d-подуровни в энергетическом уровне? Почему? Напишите электронную формулу атомов элемента с порядковым номером 32.
4. К какому типу (s, p, d, f) относится элемент, у которого внешние электроны характеризуются квантовыми числами $n=4, l=1$?

5. Электронная формула элемента заканчивается $3p^5$. В каком периоде и группе находится данный элемент? Напишите полную электронную формулу элемента, назовите этот элемент.

6. Сколько свободных орбиталей в основном состоянии у атомов ${}_5B$, ${}_{16}S$, ${}_7N$?

7. Какие орбитали заполняются электронами раньше: $3d$ или $4s$, $5s$ или $4p$? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22.

8. Что такое изотопы? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как они называются?

9. Каково максимальное число электронов и структура атомных уровней, для которых $n=2, 3, 4$?

10. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 43. Сколько свободных d -орбиталей у атома последнего элемента (№ 43)?

11. Укажите ионы элементов третьего периода, изоэлектронные (содержащие одинаковое число электронов) атому неона (Ne).

12. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 27. Сколько свободных p -орбиталей и d -орбиталей на валентных подуровнях этих элементов?

13. К какому семейству относятся элементы с порядковыми номерами 20 и 24? Напишите их электронные формулы. Сколько свободных d -орбиталей у элемента № 24?

14. Напишите электронную формулу гафния. К какому электронному семейству относится данный элемент? Сколько электронов находится у него на $5d$ -подуровне?

15. Напишите электронные формулы атомов элементов, имеющих соответственно у первого на $3p$ -, а у второго на $4f$ -подуровнях по 3 электрона.

16. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны:

а) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$? Почему? Назовите атомы элементов, которым соответствуют правильные электронные формулы.

17. Сколько свободных d -орбиталей имеется в атоме ванадия? По какой формуле определяется максимальное количество электронов на подуровне?

18. Напишите электронную формулу серы. Сколько неспаренных электронов имеет атом серы в нормальном и возбужденном состояниях?

19. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит "провал" одного $4s$ -электрона на $3d$ -подуровень. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атома второго элемента?

20. Изобразите с помощью электронных формул строение следующих ионов: Na^+ , S^{2-} , Al^{3+} . В чем заключается принцип Паули?

2. Химическая кинетика. Скорость и равновесие химических реакций

Химической кинетикой называется раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций. Скорость реакций зависит от различных факторов: природы реагирующих веществ, концентрации реагирующих веществ, температуры, влияния катализаторов и др. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Рассмотрим обратимую реакцию в общем виде:



где A, B обозначают исходные вещества;

C, D – продукты реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Согласно закону действия масс, *скорость прямой реакции* пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

скорость обратной реакции соответственно пропорциональна концентрациям продуктов:

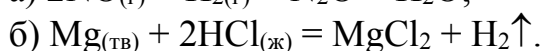
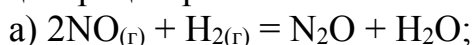
$$v' = k' \cdot C_C^c \cdot C_D^d,$$

где k и k' – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно;

C_A, C_B, C_C, C_D – молярные коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции.

В кинетическое уравнение вписываются вещества, находящиеся в жидкой и газообразной фазах.

Пример 1. Напишите выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов:



Решение

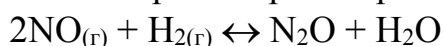
а) исходные реагенты являются газообразными веществами. Следовательно, выражение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2};$$

б) Mg – твердое вещество, HCl – жидкость (раствор HCl в воде). Следовательно:

$$v = k \cdot C_{\text{HCl}}^2.$$

Пример 2. Как изменится скорость прямой реакции



с увеличением давления в системе в 3 раза?

Р е ш е н и е

При увеличении давления концентрация реагирующих газообразных веществ вследствие сжатия пропорционально увеличивается. Следовательно, концентрация NO и H₂ увеличивается в три раза. Обозначим концентрации до изменения давления как C_{NO} = a моль/л, C_{H₂} = b моль/л. Согласно закону действия масс, скорость реакции до повышения давления

$$v_1 = ka^2b,$$

а после повышения давления

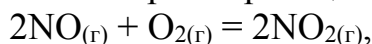
$$v_2 = k(3a)^2 \cdot (3b).$$

Запишем отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(3a)^2 \cdot (3b)}{kab} = 3^3 = 27.$$

Следовательно, скорость реакции увеличилась в 27 раз после повышения давления в системе в 3 раза.

Пример 3. Как изменится скорость реакции



если увеличить объем газовой смеси в 2 раза?

Р е ш е н и е

При увеличении объема газовой смеси давление в системе и концентрация реагирующих веществ уменьшаются ($p_1v_1 = p_2v_2$). Следовательно, концентрации NO и O₂ уменьшаются в 2 раза. Обозначим концентрации C_{NO} = a моль/л, C_{O₂} = b моль/л. Напишем выражение для скорости этой реакции до увеличения объема:

$$v_1 = ka^2b,$$

после увеличения объема

$$v_2 = k\left(\frac{1}{2}a\right)^2 \left(\frac{1}{2}b\right).$$

Запишем отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k\left(\frac{1}{2}a\right)^2 \left(\frac{1}{2}b\right)}{ka^2b} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}.$$

Следовательно, скорость реакции уменьшилась в 8 раз.

Зависимость скорости химических реакций от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа* по формуле

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где t – температура; γ – температурный коэффициент.

Пример4. Вычислите как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры с 30 до 80°C, если температурный коэффициент реакции $\gamma = 2$.

Р е ш е н и е

Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{80-30}{10}} = v_{T_1} 2^5 = 32v_{T_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при $t = 80^\circ\text{C}$ в 32 раза больше скорости v_{T_1} при $t = 30^\circ\text{C}$.

Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает *химическое равновесие*. Оно характеризуется *константой равновесия* (K_p), равной отношению произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, возведенным в степени, соответствующих коэффициентов. Для реакций в общем виде:

$$K_p = \frac{k}{k'} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

В выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе.

Пример5. Обратимая реакция, протекающая в газовой смеси, выражается уравнением



При равновесии концентрации веществ $[A]=0,6$ моль/л; $[B]=1,2$ моль/л; $[C] = 2,16$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ А и В.

Р е ш е н и е

Для данной реакции константа равновесия выражается уравнением:

$$K_p = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2}.$$

Подставляя в это уравнение указанные в условии задачи концентрации, получаем:

$$K_p = \frac{2,16}{0,6 \cdot (1,2)^2} = 2,5.$$

При определении исходных концентраций веществ А и В необходимо учитывать, что согласно уравнению реакции из одного моля вещества А и двух моль вещества В образуется один моль вещества С. Отсюда следует, что на образование каждых 2,16 моль вещества С пошло 2,16 моль вещества А и $2,16 \cdot 2 = 4,32$ моль вещества В. Таким образом, исходные концентрации

веществ А и В (то есть количество веществ А и В на каждый дм^3 смеси до начала реакции) равнялись

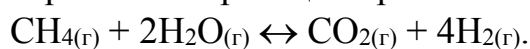
$$[A]_{\text{исх}} = 0,6 + 2,16 = 27,6 \text{ моль/л};$$

$$[B]_{\text{исх}} = 1,2 + 4,32 = 5,54 \text{ моль/л}.$$

В результате изменения одного из условий реакции (температуры, давления или концентрации) наступает смещение химического равновесия, то есть изменение равновесных концентраций реагентов. Направление смещения равновесия определяется по принципу Ле Шателье:

– если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие (изменение давления, концентрации, температуры), то равновесие сместится в таком направлении, которое уменьшает оказываемое воздействие.

Пример 6. Эндотермическая реакция протекает по уравнению:



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

Решение

а) так как реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия вправо нужно повысить температуру;

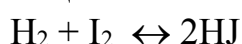
б) так как в данной системе прямая реакция ведет к увеличению давления (из 3 моль газа образуется 5 моль газа), то для смещения равновесия вправо необходимо уменьшить давление;

в) смещения равновесия вправо можно достигнуть:

1. увеличив концентрацию CH_4 или H_2O ;
2. уменьшив концентрацию CO_2 или H_2 .

Контрольные вопросы

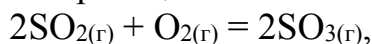
1. Как изменится скорость реакции



при уменьшении давления в 4 раза?

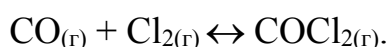
2. Как изменится скорость реакции при понижении температуры от 100 до 40°C, если температурный коэффициент $\gamma = 2$?

3. Как изменится скорость реакции



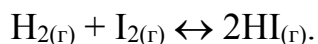
протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в системе в 5 раз?

4. *Взаимодействие между оксидом углерода и хлором идет по уравнению*



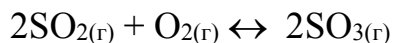
Равновесные концентрации $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 0,005$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации CO и Cl_2 .

5. Реакция идет по уравнению:



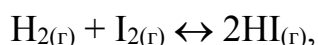
Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,4$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,14$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации H_2 и I_2 .

6. При состоянии равновесия в системе



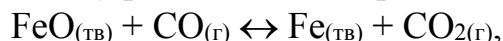
концентрации веществ были: $[\text{SO}_2] = 3$ моль/дм³; $[\text{O}_2] = 9$ моль/дм³; $[\text{SO}_3] = 4$ моль/дм³. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

7. Рассчитайте как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе



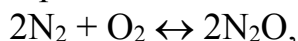
если увеличить давление в системе в 2 раза. Как отразится повышение давления на равновесии этой системы?

8. Рассчитайте константу равновесия для реакции



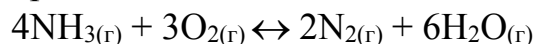
если равновесные концентрации газов $[\text{CO}] = 0,04$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,02$ моль/л. Чему равна исходная концентрация CO ?

9. Как изменится скорость реакции



если объем газовой смеси увеличить в 4 раза (при условии $P = \text{const}$)?

10. Какие изменения температуры, давления и концентрации веществ приведут к смещению равновесия в системе



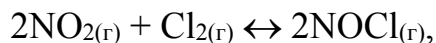
вправо (в сторону прямой реакции), если прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$)?

11. Рассчитайте константу равновесия в системе



если равновесные концентрации равны $[\text{HI}] = 0,03$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,05$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,07$ моль/л. Чему равна исходная концентрация HI ?

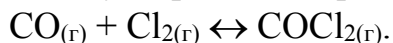
12. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации NO и Cl_2 в реакции



если равновесные концентрации $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,15$ моль/л; $[\text{NOCl}] = 0,1$ моль/л.

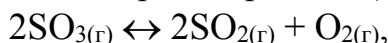
13. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 0 до 50°C, если температурный коэффициент $\gamma = 3$?

14. Реакция между оксидом углерода и хлором протекает по уравнению:



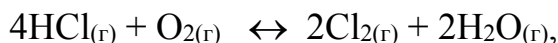
Как изменится скорость прямой реакции, если концентрация CO увеличится в 2 раза, а концентрация Cl_2 – в 3 раза?

15. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить вправо (в направлении прямой реакции) равновесие в системе



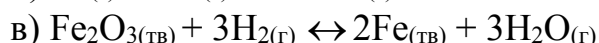
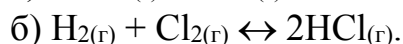
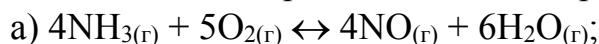
если прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$)?

16. Какими изменениями концентрации, давления, температуры можно сместить вправо равновесие в системе

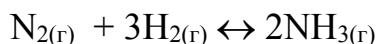


если прямая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$)?

17. Напишите выражения констант равновесия для систем:



18. В системе



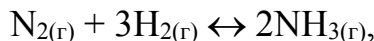
равновесные концентрации $[\text{N}_2] = 8$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,08$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации N_2 и H_2 .

19. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы



если: а) увеличить концентрацию водорода; б) увеличить концентрацию паров воды; в) уменьшить давление? Напишите выражение константы равновесия для этой реакции.

20. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить влево (в сторону обратной реакции) равновесие в системе



если прямая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$)?

3а) Расчет концентраций растворов

Наиболее распространены следующие методы выражения концентрации.

1. Массовая доля растворенного вещества ($\omega\%$):

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где $m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества;

$m_{\text{р}}$ – масса раствора.

Если известна плотность (ρ) и объем раствора ($V_{\text{р}}$), то массовую долю растворенного вещества вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{\rho V_{\text{р}}} \cdot 100. \quad (3.2)$$

2. Молярная концентрация (C_M) – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора. C_M обычно выражают в моль/л; моль/дм³ или моль/м³ и рассчитывают по формуле

$$C_M = \frac{m_B}{MV_p}, \quad (3.3)$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным и обозначают 1М.

3. Молярная масса эквивалента (нормальная или эквивалентная концентрация) – это отношение количества вещества эквивалента, содержащегося в растворе, к объему этого раствора; измеряется в моль/л; моль/дм³ или моль/м³:

$$C_H = \frac{m_B}{M_{\text{Э}}V_p}, \quad (3.4)$$

где $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества.

$$M_{\text{Э}} = M/z;$$

здесь z – эквивалентное число.

Раствор, один литр которого содержит растворенное вещество в количестве одного эквивалента, называют однонормальным и обозначают 1н.

Так как число эквивалентов одного из реагирующих веществ равно числу эквивалентов любого другого вещества, участвующего в реакции (согласно закону эквивалентов), то растворы с одинаковой эквивалентной концентрацией реагируют в равных объемах. При разных эквивалентных концентрациях объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны их эквивалентным концентрациям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \quad (3.5)$$

или

$$V_1 C_{H_1} = V_2 C_{H_2}. \quad (3.6)$$

Полученное соотношение широко используется при аналитических и технологических расчетах.

4. Молярная концентрация растворенного вещества (C_m) – количество растворенного вещества, отнесенное к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$, измеряется в моль/кг:

$$C_m = \frac{m_B}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (3.7)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

5. Титр раствора вещества T – масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 см^3 (или 1 мл) раствора. Титр измеряется в г/см^3 :

$$T = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р}}}. \quad (3.8)$$

6. Молярная доля N – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора. Для раствора, состоящего из растворенного вещества, количество которого равно $N_{\text{А}}$, и растворителя, количество которого равно $N_{\text{В}}$, молярная доля растворенного вещества ($N_{\text{в}}$) и растворителя ($N_{\text{р}}$) определяются по формулам:

$$N_{\text{в}} = \frac{N_{\text{А}}}{N_{\text{А}} + N_{\text{В}}}, \quad (3.9)$$

$$N_{\text{р}} = \frac{N_{\text{В}}}{N_{\text{А}} + N_{\text{В}}}. \quad (3.10)$$

Сумма молярных долей всех веществ в растворе равна 1.

Пример 1. Какую массу кристаллогидрата сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и воды необходимо взять для приготовления 200 г сульфата натрия с массовой долей 5% .

Р е ш е н и е

Находим массу Na_2SO_4 в 200 г раствора: $m_{\text{в}} = m_{\text{р}} \cdot \omega / 100\% = (200 \cdot 5) / 100 = 10 \text{ г}$. Найдем, в какой массе кристаллогидрата содержится 10 г сульфата натрия. Молярные массы Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равны 142 и 322 г/моль . Следовательно 322 г/моль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат 142 г Na_2SO_4 , а $x \text{ (г)}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат 10 г Na_2SO_4 . Необходимо взять $22,7 \text{ г}$ кристаллогидрата сульфата натрия.

Пример 2. Какой объем воды нужно прибавить к 200 мл раствора NaOH с массовой долей 30% ($\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$) для получения раствора гидроксида натрия с массовой долей 10% .

Р е ш е н и е

Массу 200 см^3 исходного раствора NaOH ($m_{\text{р}}$) найдем по формуле: $m_{\text{р}} = \rho \cdot V$; $1,33 \cdot 200 = 266 \text{ г}$. Масса гидроксида натрия в исходном растворе с массовой долей 30% равна: $m_{\text{в}} = (30 \cdot 266) / 100 = 79,8 \text{ г}$. По условию задачи эта масса составит 10% от массы разбавленного раствора, содержащего $x \text{ г}$ воды: $10 = (79,8 \cdot 100) / (266 + x)$. Решая полученное уравнение, найдем, что к исходному раствору необходимо добавить 532 г воды ($x = 532 \text{ г}$).

Пример 3. Найти эквивалентную и молярную концентрацию раствора H_2SO_4 с массовой долей 15% и $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е

Для расчета возьмем объем раствора серной кислоты, равный 1 литру . Тогда масса раствора кислоты будет равна: $m_{\text{р}} = \rho \cdot V = 1,1 \cdot 1000 = 1100 \text{ г}$.

Найдем массу серной кислоты, которая содержится в растворе: $m_B = (\omega\% \cdot m_p) / 100\% = (15 \cdot 1100) / 100 = 165$ г. Определим молярную концентрацию раствора: $C_M = m_B / (M \cdot V_p) = 165 / (98 \cdot 1) = 1,68$ моль/л. Эквивалентная концентрация равна: $C_H = (m_B \cdot z) / (M \cdot V_p) = (165 \cdot 2) / (98 \cdot 1) = 3,36$ моль/л.

Контрольные вопросы

1. Вычислите массы растворенных веществ в граммах, которые содержатся в:

а) 1200 см³ раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,25М;

б) 2,7 л раствора с молярной концентрацией эквивалента карбоната калия 2 н.

2. Из 10 кг раствора с массовой долей сульфата калия 15% выпариванием удалили 4 кг воды. Вычислите массовую и молярную доли сульфата калия в полученном растворе.

3. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 94% ($\rho = 1,83$ г/см³) необходимо взять для приготовления 5 л раствора с молярной концентрацией серной кислоты 0,5 М?

4. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента гидроксида калия в растворе с массовой долей гидроксида калия 11% ($\rho = 1,1$ г/см³).

5. К 5 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 8% ($\rho_1 = 1,09$ г/см³) прибавили 3 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 4% ($\rho_2 = 1,05$ г/см³). Вычислите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе, молярную концентрацию раствора.

6. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем:

а) 1 моль гидроксида натрия и 5 моль воды;

б) 0,1 моль нитрата кальция и 2 моль воды.

7. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем:

а) 20 г нитрата калия и 210 г воды;

б) 10 г карбоната натрия и 750 г воды.

8. Сколько литров раствора с массовой долей гидроксида калия 24% ($\rho_1 = 1,08$ г/см³) можно приготовить из 20 л раствора с массовой долей гидроксида калия 48% ($\rho_2 = 1,5$ г/см³)?

9. Вычислите массовую долю карбоната натрия в 2 н растворе этого соединения ($\rho = 1,15$ г/см³).

10. При какой температуре начнет кристаллизоваться водный раствор карбоната натрия с массовой долей соли 6%?

11. Сколько граммов сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру кристаллизации на 1 градус?

12. Какой объем 2 М раствора Na_2CO_3 надо взять для приготовления 1 л 0,25 н раствора?

13. Сколько граммов Na_2SO_3 необходимо взять для приготовления 5 л раствора этой соли с массовой долей 10% ($\rho=1,075 \text{ г/см}^3$)?

14. Смешали 300 г 20%-го раствора и 500 г 10%-го раствора карбоната натрия. Чему равна массовая доля соли в полученном растворе?

15. Сколько граммов раствора NaCl с массовой долей 30% нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить раствор соли с массовой долей 10%?

16. Определить массовую долю (ω) раствора, полученного смешением 300 г раствора с $\omega=25\%$ и 400 г раствора с $\omega=40\%$.

17. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 20% ($\rho=1,14 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 5%?

3б) Электролитическая диссоциация и гидролиз солей

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами. При растворении электролитов в полярном растворителе они распадаются на положительно заряженные ионы (катионы) и отрицательно заряженные ионы (анионы). Процесс распада электролита на ионы под действием полярного растворителя называется электролитической диссоциацией. Процесс электролитической диссоциации является обратимым процессом, который характеризуется наличием в момент равновесия не только ионов, но и недиссоциированных молекул. Количественной характеристикой равновесного состояния электролита является степень его диссоциации (α). Степень электролитической диссоциации это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул растворенного вещества (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Степень диссоциации электролита выражается в долях единицы или в процентах. Она зависит от природы электролита, его концентрации в растворе и от температуры раствора.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты в растворе полностью диссоциируют на ионы, слабые электролиты – частично.

К сильным электролитам относятся все растворимые соли, гидроксиды металлов главных подгрупп первой и второй (кроме Be и Mg) групп периодической системы Д.И.Менделеева, большинство кислот, например HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 . К слабым электролитам относятся такие кислоты, как H_2CO_3 , H_2S , HCN , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3BO_3 , HClO , H_3AsO_4 ,

H_3AsO_3 , CH_3COOH , гидроксиды p-, d-, f-элементов, например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и т.д., а также NH_4OH и вода.

В растворах слабых электролитов между молекулами и ионами растворенного вещества устанавливается равновесие:



Количественно его можно характеризовать константой равновесия, которую называют константой электролитической диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } K_d = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры. Она определяет способность электролита распадаться на ионы. Чем больше степень диссоциации электролита, тем больше значение константы. Значения констант электролитической диссоциации приведены в табл.3.1.

Т а б л и ц а 3 . 1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации, α в 0,1 н растворе
1	2	3	4
Азотистая кислота	HNO_2	$K=4,0 \cdot 10^{-4}$	0,064
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$	0,013
Муравьиная кислота	HCOOH	$K=1,76 \cdot 10^{-4}$	0,042
Ортоборная кислота	H_3BO_3	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1=7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$	0,27
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	0,20
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1=5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,2 \cdot 10^{-13}$	0,07
Циановодородная кислота	HCN	$K=7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угльная кислота	H_2CO_3	$K_1=4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2=5,6 \cdot 10^{-11}$	0,017
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	0,013
Фтороводородная кислота	HF	$K=7,2 \cdot 10^{-4}$	0,085
Хлорноватистая кислота	HClO	$K=3,0 \cdot 10^{-8}$	0,05

Окончание табл. 3.1

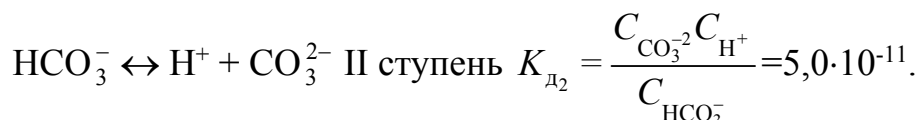
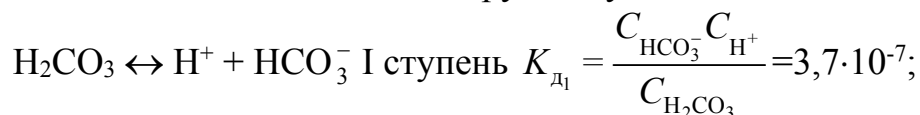
1	2	3	4
Вода	H ₂ O	K=1,86·10 ⁻¹⁶	
Кремниевая кислота	H ₂ SiO ₃	K _I =2,2·10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,6·10 ⁻¹²	
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	K _I =2,04·10 ⁻⁸ K ₂ =7,59·10 ⁻¹⁰	
Гидроксид железа(II)	Fe(OH) ₂	K _{II} =1,82·10 ⁻⁷	
Гидроксид железа(III)	Fe(OH) ₃	K _I =6,76·10 ⁻³	
Гидроксид никеля(II)	Ni(OH) ₂	K _I =1,20·10 ⁻¹¹	
Гидроксид алюминия(III)	Al(OH) ₃	K _I =9,55·10 ⁻⁶ K _{II} =1,35·10 ⁻⁶ K _{III} =3,26·10 ⁻⁸	
Гидроксид меди(II)	Cu(OH) ₂	K _{II} =4,57·10 ⁻⁸	

На основании теории электролитической диссоциации дается определение классов кислот, гидроксидов и солей.

Кислоты – электролиты, которые диссоциируют с образованием только катионов водорода:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

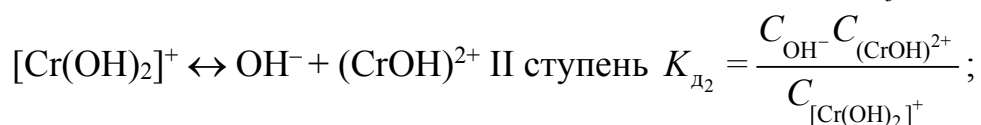
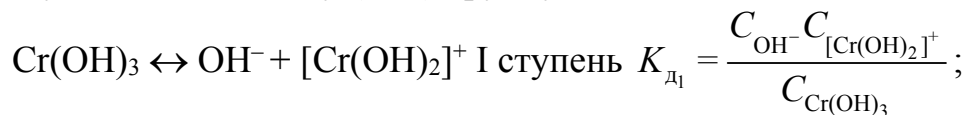


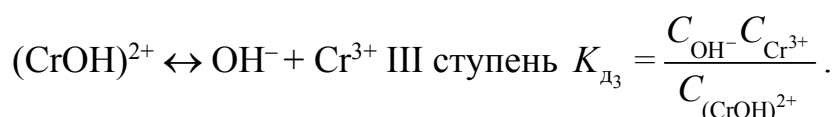
Диссоциация многоосновных кислот идет более полно по I ступени ($K_{д1} > K_{д2}$).

Гидроксиды – электролиты, которые диссоциируют с образованием гидроксогруппы (OH⁻):



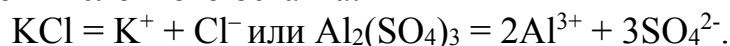
Многокислотные гидроксиды диссоциируют ступенчато, отделяя на каждой ступени только одну (OH⁻)-группу:



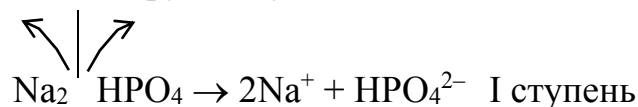


Электролиты, которые диссоциируют на катионы, отличные от ионов водорода и анионы, отличные от гидроксогрупп, называются солями.

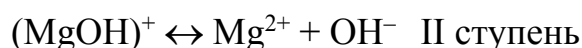
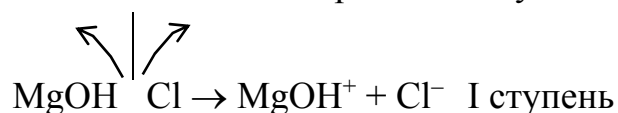
Средние соли диссоциируют в одну ступень с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка:



Кислые соли диссоциируют ступенчато:



Диссоциация основных солей тоже протекает ступенчато:



Процессы диссоциации кислых и основных солей по второй ступени протекают в незначительной степени.

Процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого образуются малодиссоциирующие вещества и изменяется pH среды, называется гидролизом.

Химизм гидролиза заключается в связывании ионами соли водородных H^+ или гидроксильных OH^- ионов воды или тех и других одновременно.

Реакции гидролиза лежат в основе некоторых процессов водоочистки, например, в основе удаления из воды коллоидных примесей коагулированием. Они играют большую роль в процессах схватывания и твердения минеральных вяжущих, коррозии металлических и бетонных конструкций.

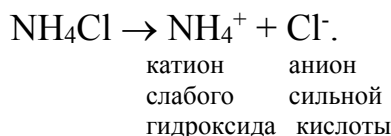
Начиная изучение данной темы, необходимо повторить следующие вопросы: диссоциацию сильных и слабых электролитов; ступенчатую диссоциацию кислот и оснований, кислых и основных солей; диссоциацию воды, водородный показатель (pH) водных растворов.

Различают три типа гидролиза в зависимости от природы соли. Гидролизу подвергаются только те соли, которые при растворении в воде диссоциируют с образованием катионов слабого гидроксида или анионов слабой кислоты. Катион или анион слабого электролита связывает ионы воды (H^+ или OH^-) в малодиссоциирующие соединения, что изменяет концентрацию ионов H^+ или OH^- в растворе.

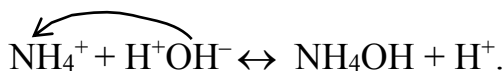
Соли, образованные сильной кислотой и сильным гидроксидом металла (основанием), гидролизу не подвергаются, так как ионы этих солей не связывают ионы воды, например, NaCl , Na_2SO_4 и др.

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым гидроксидом

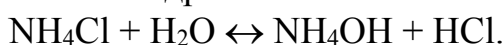
Примером может служить хлорид аммония NH_4Cl . При растворении в воде соль диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза образуется при взаимодействии иона OH^- с катионом слабого гидроксида:



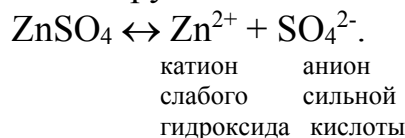
Молекулярное уравнение гидролиза:



В результате увеличения концентрации ионов H^+ в растворе раствор хлорида аммония NH_4Cl имеет кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз соли, образованной слабым многокислотным гидроксидом, протекает ступенчато. Например, гидролиз сульфата цинка ZnSO_4 .

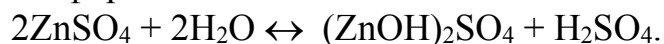
Соль в водной среде диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме:



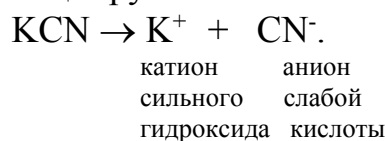
Катионы Zn^{2+} связывают гидроксид-ионы воды, образуя катионы $(\text{ZnOH})^+$, а не молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, так как степень диссоциации ионов $(\text{ZnOH})^+$ меньше, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $K_{2(\text{ZnOH})^+} = 7,59 \cdot 10^{-10}$ меньше, чем $K_{1\text{Zn}(\text{OH})_2} = 2,04 \cdot 10^{-8}$ (см. табл.9). Обычно гидролиз солей идет по первой ступени. Раствор сульфата цинка имеет кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Растворы всех солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию, pH менее 7.

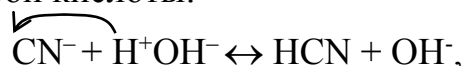
Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом

В качестве примера используем взаимодействие цианида калия с водой.

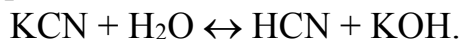
В водной среде соль диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза образуется при связывании ионов H^+ анионом слабой кислоты:



или в молекулярной форме:

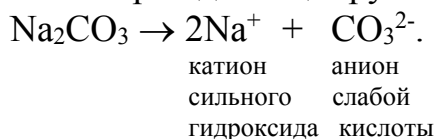


В процессе гидролиза появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию среды ($pH > 7$).

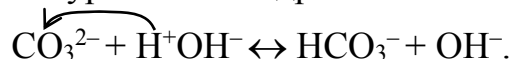
Гидролиз соли, образованной сильным гидроксидом и слабой многоосновной кислотой протекает по ступеням.

Например, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 .

В водной среде карбонат натрия диссоциирует на ионы:

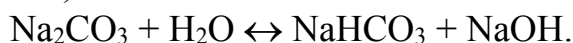


Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Карбонат-анион CO_3^{2-} связывают водородные ионы воды, образуя гидрокарбонат-анион HCO_3^- , так как константа диссоциации $K_{2(HCO_3)^-} = 5,2 \cdot 10^{-11}$ меньше, чем $K_{1H_2CO_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ (см. табл. 2.7).

В обычных условиях гидролиз Na_2CO_3 идёт по первой ступени. В растворе появляется избыток гидроксид-ионов OH^- . Раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($pH > 7$).

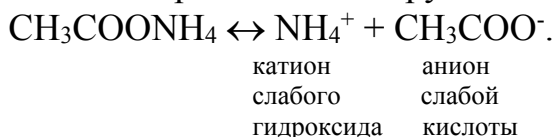


В результате гидролиза солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом образуется сильный гидроксид, реакция среды – щелочная, pH более 7.

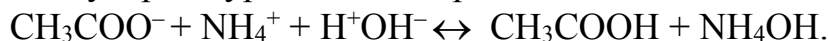
Гидролиз солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой

В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония CH_3COONH_4 .

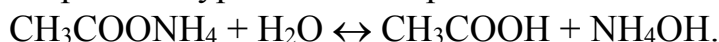
Ацетат аммония в водной среде диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Молекулярная реакция уравнения гидролиза:



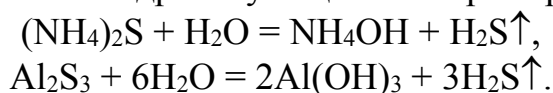
В результате гидролиза образуется гидроксид и кислота, константы диссоциации которых очень близки по своей величине ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Взаимодействие ионов воды с анионами CH_3COO^- и катионами NH_4^+ происходит примерно в одинаковой степени.

При гидролизе ацетата аммония концентрация свободных ионов H^+ и OH^- в растворе почти не изменяется. Раствор ацетата аммония имеет нейтральную реакцию.

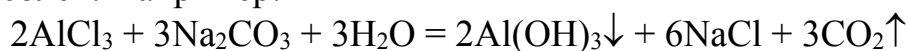
Гидролиз солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой, протекает до конца, в одну ступень. Реакция среды может быть нейтральной, слабо кислой или слабо щелочной и зависит от силы образующихся в процессе гидролиза гидроксида и кислоты.

Условия необратимости процесса гидролиза

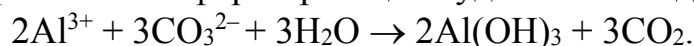
Соли очень слабых летучих кислот и очень слабых нерастворимых гидроксидов, продукты гидролиза которых нерастворимы, слабо диссоциируют или летучи, подвергаются гидролизу нацело. Например:



Необратимо протекает гидролиз при реакциях взаимодействия растворов двух солей. Например:



В молекулярно-ионной форме реакция будет иметь вид:



Взаимно усиливают гидролиз соли трехвалентного железа и хрома с карбонатами щелочных металлов, а также соли алюминия и хрома с сульфидом аммония.

Гидролиз является обратимым процессом и в количественном отношении характеризуется степенью гидролиза h , то есть отношением числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул и константой гидролиза K_{Γ} . Константа гидролиза определяется отношением концентраций продуктов реакции гидролиза к концентрации исходных ионов, подвергшихся гидролизу в кратком ионном уравнении. Чем больше K_{Γ} , тем сильнее соль гидролизует. Степень и константа гидролиза связаны между собой следующим выражением:

$$K_{\Gamma} = \frac{ch^2}{1-h}, \quad (3.11)$$

где c – концентрация соли в растворе, моль/л.

Так как для многих солей h – небольшая величина (обычно $h \leq 0,01$). Принимая с приближением $1-h \approx 1$, выражение (1) принимает вид

$$K_{\Gamma} = ch^2. \quad (3.12)$$

Подставив значение константы гидролиза в уравнение (2)

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}}, \quad (3.13)$$

где $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды при 25°C, $K_{\text{в}}=10^{-14}$;

$K_{\text{д}}$ – константа диссоциации слабых электролитов, которые образуются при гидролизе соли,

получим

$$ch^2 = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}}, \quad (3.14)$$

откуда

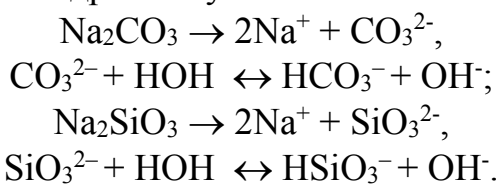
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}} \cdot C}}. \quad (3.15)$$

Степень гидролиза тем больше, чем меньше концентрация соли в растворе и константа диссоциации слабого электролита. Она увеличивается при нагревании раствора.

Пример 1. Какая из двух солей при равных условиях больше подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 ?

Р е ш е н и е

Запишем уравнения гидролиза указанных солей:



Вследствие взаимодействия анионов слабых кислот с водой в растворах обеих солей появляется избыток ионов OH^- , $\text{pH} > 7$.

Константа диссоциации $K_{\text{HCO}_3^-} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ больше, чем $K_{\text{HSiO}_3^-} = 1,6 \cdot 10^{-12}$.

Следовательно, силикат натрия Na_2SiO_3 будет подвергаться гидролизу в большей степени, чем карбонат натрия Na_2CO_3 (при одинаковых условиях).

Контрольные вопросы

1. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и CrCl_3 . (Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты).

2. К раствору FeCl_3 добавили следующие вещества: а) HCl , б) KOH , в) ZnCl_2 , г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

3. Какие из солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

4. При смешивании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

5. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) NaOH ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

6. Какое значение pH имеют растворы солей Na_2S , AlCl_3 , NiSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

7. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

8. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

9. Какое значение pH имеют растворы солей K_2S , Na_3PO_4 , CuSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

10. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

11. Какие из солей $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

12. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH ; в) Na_2SO_3 ; г) ZnCl_2 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

13. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

14. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения происходящего совместного гидролиза.

15. Какие из солей: NaBr , K_2S , K_2CO_3 , CoCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

16. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO, CuCl₂ или ZnCl₂? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

17. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

18. Какое значение pH имеют растворы следующих солей: K₃PO₄, Pb(NO₃)₂, Na₂S? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

19. Какие из солей K₂CO₃, FeCl₃, K₂SO₄, ZnCl₂ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

20. При смешивании раствора AlCl₃ и Na₂S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

Зв) Химия металлов, гальванические элементы

Кристаллическая решетка металла построена из атомов и катионов металла, занимающих определенные места в узлах решетки, а свободные валентные электроны движутся между узлами решетки в виде так называемого электронного газа. В незаряженном куске металла число положительных зарядов катионов равно числу электронов электронного газа (рис. 3.1).

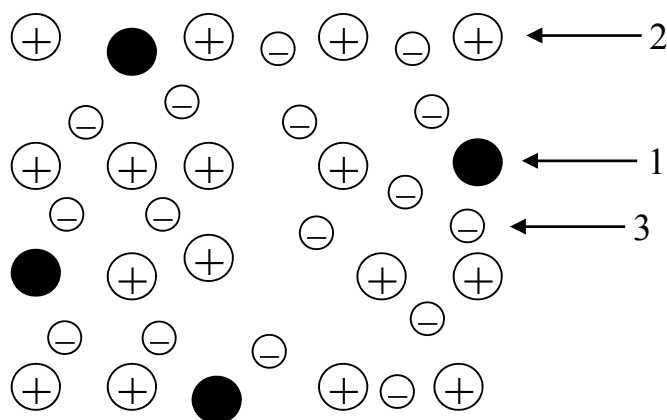


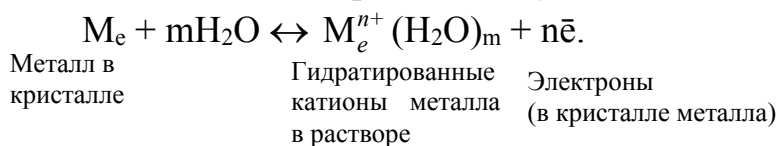
Рис. 3.1. Схематическое изображение кристаллической решетки металла:
1 – атомы металла; 2 – катионы металла; 3 – электроны

При погружении пластинки металла в воду или раствор его соли полярные молекулы воды, соответственно ориентируясь около катионов металла на поверхности пластинки, вытягивают их в раствор. При этом нарушается электрическая нейтральность металла и раствора.

Если в раствор перешли катионы металла (Me^{n+}), то заряд металла станет отрицательным, так как число катионов уменьшилось, в то время как число электронов осталось неизменным. Вместе с тем слой раствора у поверхности металла приобрел избыточный положительный заряд за счет перешедших в него катионов.

Кроме возможности перехода катионов металла в раствор существует еще возможность обратного их осаждения на поверхность металла; при этом гидратированный катион теряет гидратную оболочку и входит в кристаллическую решетку металла. По мере увеличения концентрации катионов в растворе, то есть с ростом положительного заряда раствора и отрицательного заряда металла, скорость растворения металла ($v_{\text{раств}}$) понижается, а скорость осаждения катионов металла ($v_{\text{осажд}}$) возрастает до тех пор, пока не наступит равновесие.

Когда $v_{\text{раств}} = v_{\text{осажд}}$ ($v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$),* наступит динамическое равновесие. При этом состояние металла можно выразить следующей схемой:



Или упрощенно:



Катионы, скопившиеся у поверхности металла в концентрации, отвечающей равновесию, не могут удалиться от нее вглубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между гидратированными катионами и избыточными электронами на поверхности металла. Вследствие притяжения образуется двойной электрический слой, схематически показанный на рис. 3.2, а**.

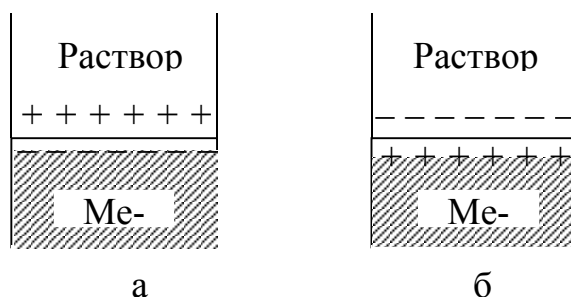


Рис. 3.2. Двойной электрический слой:

а – раствор заряжен положительно, металл – отрицательно;
 б – раствор заряжен отрицательно, металл – положительно

* Переход ионов металла в раствор сопровождается потерей электронов атомами металлов, то есть является процессом *окисления*, обратный процесс – превращение гидратированных ионов металла в атомы – процессом *восстановления*.

** Фактически строение двойного электрического слоя является более сложным, чем указано на схеме.

Двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, одна из обкладок которого представляет собой заряженную поверхность металла, а другая – заряженный слой ионов в растворе у поверхности металла. Между разноименно заряженными обкладками и возникает разность, или скачок, потенциала $\Delta\varphi$.

Образование такого двойного электрического слоя, как указано на рис. 3.2,а, обусловлено легкой окисляемостью металла; это характерно для активных металлов (Mg, Zn, Fe и т.д.).

У малоактивных металлов, таких, как Cu, Ag, Au, когда металл окисляется с трудом, часть гидратированных катионов металла, потеряв гидратную оболочку, способна войти в кристаллическую решетку металла, и заряд металла станет положительным за счет катионов, осажденных на пластинке. Оставшийся в растворе избыток анионов сообщит ему отрицательный заряд (рис. 3.2, б).

Любой металл, погруженный в раствор электролита, называют электродом.

Разность потенциалов между электродом и окружающей его водной средой обычно называют *электродным потенциалом металла* ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$).

Измерить абсолютную величину потенциала, возникшего на электроде, практически невозможно, поэтому вместо абсолютных потенциалов измеряют относительные, пользуясь для этого так называемыми электродами сравнения.

Стандартный водородный электрод

В качестве электрода сравнения для определения электродных потенциалов используется водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю.

Водородный электрод относится к газовым, то есть к электродам, в которых один из реагентов находится в газообразном состоянии. Такой электрод состоит из платиновой пластины, контактирующей с газообразным H_2 , находящимся под давлением 101 кПа, и раствором кислоты, в котором активность ионов водорода (a_{H^+}) равна 1 моль/л. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов (\bar{e}), то газовые электроды содержат проводники I рода, которые непосредственно в реакции не участвуют и в ходе реакции не меняются. Обычно в качестве проводников I рода используются металлы инертные (Pt, Au) или неметаллы с электронной проводимостью, например, графит.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция его на поверхность платины. Адсорбированный водород взаимодействует с молекулами воды и переходит в раствор в виде ионов H^+ , оставляя на платине электроны (\bar{e}). При этом платина заряжается отрицательно (-), а

раствор — положительно (+). Возникает двойной электрический слой (ДЭС) и разность потенциалов в нем. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс — образование молекул водорода (H_2).

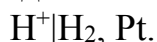
Равновесие на платине можно представить в виде:



Абсолютное значение потенциала водородного электрода не известно. Условно, по международному соглашению электрохимиков, потенциал водородного электрода принят равным нулю, то есть при стандартных условиях:

$$P_{H_2} = 101 \text{ кПа}, T = 298 \text{ К}, a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}, \varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0.$$

Условное обозначение водородного электрода:



Для определения потенциалов электродов составляют электрохимическую систему, одним из электродов которой является измеряемый, вторым — стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева — H_2 -электрод, справа — измеряемый электрод. Например, схема для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:

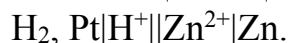


Схема элемента для измерения потенциала медного электрода:



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = \varphi_{пр} - \varphi_{л}.$$

А так как потенциал левого электрода $\varphi_{л} = 0$, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода.

Таким образом, электродный потенциал — это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод.

ЭДС водородно-цинкового элемента:

$$E = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0 = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0.$$

ЭДС водородно-медного элемента:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0.$$

Знак электродного потенциала (в соответствии с Международной конвенцией) будет отрицателен ($\varphi < 0$), если в паре со стандартным водородным электродом на нем будет происходить окисление, и положителен ($\varphi > 0$), если в паре со стандартным водородным электродом на нем будет происходить восстановление.

В табл. 3.2 в порядке возрастания алгебраических величин приведены значения стандартных потенциалов для ряда металлов: $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$.

φ^0 – это потенциал, измеренный при стандартных условиях: $T=298\text{ K}$, $P=101\text{ кПа}$ и концентрации (активности) ионов металла, равной единице ($C_{\text{Me}^{n+}}=1\text{ моль/л}$).

Т а б л и ц а 3.2

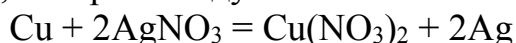
Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов
(ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (φ^0), В	Электрод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (φ^0), В
1	2	3	4	5	6
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,01	Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,40
K ⁺ K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,92	Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,90	Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,25
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,87	Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,14
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71	Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,36	H ⁺ H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,66	Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,34
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,18	O ₂ OH ⁻	2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻ → 4OH ⁻	+0,41
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,76	Ag ²⁺ Ag	Ag ²⁺ + 2e ⁻ → Ag	+0,80
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,74	Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+0,79
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44	Pt ²⁺ Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1,19
			O ₂ H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1,23
			Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,50

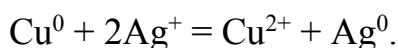
*Следствия, вытекающие из ряда напряжений**

Электродные потенциалы металлов могут служить сравнительной количественной характеристикой их восстановительной и окислительной способности.

1. Каждый из находящихся в этом ряду металлов вытесняет из растворов их солей все металлы, которые следуют за ним:



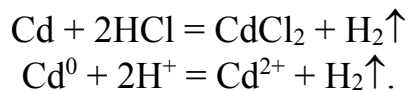
или



При этом вытесняемый металл осаждается на поверхность вытесняющего.

* Необходимо иметь в виду, что эти выводы справедливы лишь для стандартных условий.

2. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (то есть имеющие отрицательный электродный потенциал), вытесняют газообразный водород из растворов кислот (H_2SO_4 разб, HCl , HBr , HI , CH_3COOH , H_3PO_4 и других, кроме HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 , то есть кислот в которых ионы водорода выполняют функцию окислителя) при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л



3. Восстановительная способность атомов металлов (способность отдавать \bar{e}) уменьшается от начала к концу ряда.

4. Окислительная способность ионов металлов (способность присоединять \bar{e}) уменьшается от конца к началу ряда.

5. Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.

Если из двух электродов составить электрохимическую цепь, то при работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного электрода к положительному, то есть от электрода с более низким значением потенциала к электроду с более высоким значением потенциала.

Уравнение Нернста

Величина равновесного потенциала зависит от следующих факторов:

1. природы металла, то есть его химической активности;
2. температуры среды;
3. активности ионов металла в растворе;
4. числа электронов, принимающих участие в электродной реакции.

В целом эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (3.16)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;
 $n_{\bar{e}}$ – число электронов, принимающих участие в электродной реакции (или заряд иона металла);

T – температура, К;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, характеризующий природу металла (то есть при $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль (экв);

Me^{n+}/Me – условная запись электрод-электролит, причем Me^{n+} – окисленная форма металла; Me – восстановленная форма.

Подставив в формулу Нернста числовые значения F , R и заменив натуральный логарифм на десятичный, а активность – на концентрацию* ($C_{Me^{n+}}$, C_{Me}), принимая при этом концентрацию металла, равной 1, получим при $T = 298 \text{ K}$:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}. \quad (3.17)$$

Например, для системы Zn^{2+}/Zn электродный потенциал выразится уравнением:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Zn^{2+}},$$

где $n = 2(Zn - 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{2+})$.

Если концентрация ионов цинка равна единице ($C_{Zn^{2+}} = 1$ моль/л), то ($\lg 1 = 0$) потенциал цинка становится равным его стандартному потенциалу:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0.$$

Таким образом, стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала.

Если $C_{Zn^{2+}} = 0,001$ моль/л, то

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,847 \text{ В.}$$

Гальванические элементы

Гальванический элемент – это преобразователь химической энергии (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию.

Электрическим током называют направленное перемещение электрических зарядов (электронов) по проводнику.

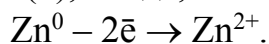
Чтобы получить электрический ток в проводнике, необходимо создать разность потенциалов на концах проводника. Так, например, если медную и цинковую пластинки погрузить в растворы их солей, разделенные пористой перегородкой, и затем внешние концы пластинок соединить проводником первого рода (внешняя цепь), то в проводнике получим направленный поток электронов от Zn (более активного металла) к Cu (менее активному металлу) и одновременное перемещение анионов в электролите от медного электрода к цинковому (внутренняя цепь) (рис. 3.3).

Уход электронов с цинковой пластинки (анода) вызывает дальнейший переход его ионов в раствор – процесс окисления. На медной пластинке (катоде) одновременно происходит процесс восстановления ионов металла,

* Для более точных расчетов необходимо использовать активность, связь которой с концентрацией выражается уравнением: $a = fC$, где f – коэффициент активности.

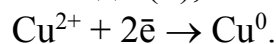
находящихся в растворе. Следовательно, при работе гальванического элемента на электродах происходят следующие процессы:

на цинке (-), аноде, – окисление



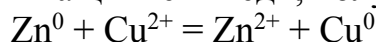
Цинк растворяется (концентрация ионов цинка повышается).

на меди (+), катоде, – восстановление

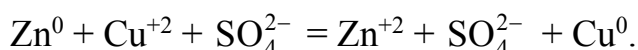


Выделяется металлическая медь (концентрация ионов меди понижается).

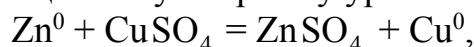
Сложив уравнения реакций на цинке и меди, получим:



или



Это уравнение равноценно суммарному уравнению реакции:



при которой гальванический элемент дает электрическую энергию (*токообразующая реакция*).

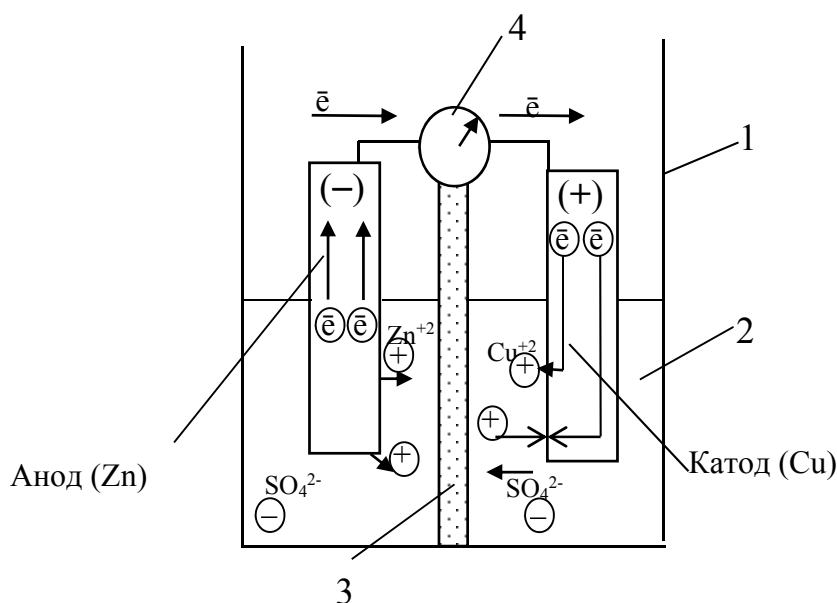


Рис. 3.3. Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля:
 (+) – анод; (-) – катод; 1 – батарейный стакан; 2 – раствор электролита;
 3 – пористая перегородка; 4 – гальванометр.

Замыкание внутренней цепи происходит следующим образом. Так как вследствие работы гальванического элемента около цинкового электрода (в анолите*) создается избыток ионов Zn^{2+} и раствор заряжается положительно, а около медного (в католите*) – избыток SO_4^{2-} и раствор заряжается

* Часть электролита, примыкающая к аноду, называется анолитом, а часть, примыкающая к катоду, – католитом.

отрицательно, то возникает усиленная диффузия ионов SO_4^{2-} через пористую перегородку справа налево. Концентрация ZnSO_4 при этом повышается, а концентрация CuSO_4 – понижается.

Электроны всегда будут перемещаться по проводнику от электрода с меньшим значением потенциала (Zn) к электроду с бóльшим значением потенциала (Cu). Поэтому *отрицательным* полюсом гальванического элемента будет цинковый электрод, а *положительным* – медный.

Таким образом, действие всякого гальванического элемента основано на окислительно-восстановительных процессах, происходящих на электродах, в результате которых создается разность потенциалов и возникает поток электронов от анода к катоду по внешней цепи и движение ионов в электролите: анионов – к аноду, катионов – к катоду.

Для того чтобы работал гальванический элемент, не обязательно погружать металлические пластинки в растворы своих солей. Важно лишь наличие (в растворе электролита или на электроде) окислителя, который мог бы принять электроны, приходящие от отрицательного электрода на положительный.

Так, например, при погружении цинковой и медной пластин в раствор серной кислоты мы получим гальванический элемент (элемент Вольта), который можно использовать в качестве химического источника электрической энергии.

Для условного изображения гальванических элементов принята специальная форма записи, при которой все составляющие их вещества записываются подряд в одну строчку. Начинается запись с отрицательного электрода (анода), одна вертикальная черточка на схеме означает границу между металлом и раствором, а две линии – границу между растворами. Например, электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента

Максимальная разность потенциалов электродов гальванического элемента называется *электродвижущей силой* (ЭДС) или напряжением.

Для расчета ЭДС гальванического элемента необходимо из потенциала электрода с бóльшим значением (катод) вычесть потенциал электрода с меньшим значением (анод):

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (3.18)$$

где E – ЭДС;

$\varphi_{\text{к}}$ – потенциал катода;

$\varphi_{\text{а}}$ – потенциал анода.

Например, для вычисления ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, когда металлы погружены в растворы их солей с концентрацией ионов 1 моль/л, надо из нормального электродного потенциала меди +0,34 В (см. табл. 3) вычесть нормальный электродный потенциал цинка – 0,76 В:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В},$$

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ и $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ – стандартные электродные потенциалы меди и цинка.

Чем дальше друг от друга расположены два металла в ряду напряжений, тем больше ЭДС построенного из них гальванического элемента. Так, если вместо цинкового электрода взять магниевый, то стандартная ЭДС (E^0) этого элемента будет

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,34 - (-2,34) = 2,68 \text{ В}.$$

Пример 1. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в раствор нитрата цинка, с молярной концентрацией ионов цинка, равной 10^{-4} моль/л и серебряного электрода, погруженного в раствор нитрата серебра 10^{-2} моль/л. Составьте схему этого элемента. Напишите уравнения электронных процессов.

Решение. ЭДС (E) гальванического элемента определяется разностью потенциалов электродов, составляющих данный элемент:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Электродные потенциалы серебра и цинка вычисляем по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

где φ^0 — стандартный потенциал металла (см. табл.3).

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

Таким образом,

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8 \text{ В} + 0,59 \lg 0,01 = 0,8 + (-0,118) = 0,682 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В} + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = -0,76 + (-0,118) = -0,878 \text{ В}.$$

Исходя из значений потенциалов, цинк является анодом, серебро — катодом гальванического элемента.

ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,682 - (-0,878) = 1,5 \text{ В}.$$

Работу гальванического элемента определяют электродные реакции:



Схема элемента следующая: (-) $\text{Zn}|\text{Zn}(\text{NO}_3)_2||\text{AgNO}_3|\text{Ag}(+)$.

Контрольные вопросы

1) Объясните причины и механизм образования д.э.с. на границе металл-раствор. Как зависит электродный потенциал от концентрации (активности) потенциал-определяющих ионов и температуры? Рассчитайте значение электродного потенциала железа в 0,001 М растворе сульфата железа(II) при 25°C.

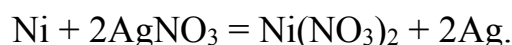
2) Стандартные электродные потенциалы и их измерение, электрохимический ряд напряжений. Напишите схему цинк-железного гальванического элемента, рассчитайте его ЭДС в 0,1 М растворах их солей, укажите электродные процессы.

3) В три сосуда с раствором сульфата меди(II) поместили соответственно алюминиевую, железную и медную пластинки. Какие процессы и почему будут происходить в каждом из этих примеров? Напишите соответствующие уравнения и дайте пояснения.

4) В нейтральный раствор сульфата цинка опустили два угольных электрода и провели электролиз в течение 5 ч при силе постоянного тока 10 А. Напишите схемы протекающих электродных процессов и рассчитайте массы веществ, которые при этом выделились. Выход по току для цинка взять равным 85%.

5) Кислый раствор, содержащий примерно равные количества нитратов никеля(II) и меди(II), подвергли электролизу при силе постоянного тока 5 А в течение 2 ч, используя угольные электроды. Какие вещества и в каком количестве выделились при этом на катоде и аноде? Напишите схемы электродных процессов.

6) Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит уравнение химической реакции



Напишите электродные уравнения и рассчитайте ЭДС, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1$ моль/л, а $[\text{Ag}^+] = 0,01$ моль/л.

7) Напишите схему гальванического элемента и уравнения процессов, происходящих на электродах, если в раствор серной кислоты были опущены медная и железная пластинки, соединенные друг с другом. Дайте необходимые пояснения.

8) В сосуд, разделенный пористой перегородкой, залили растворы нитрата свинца разной концентрации и опустили в них свинцовые пластинки. Возникнет ли ЭДС между этими пластинками? Дайте необходимые пояснения и напишите схемы электродных процессов.

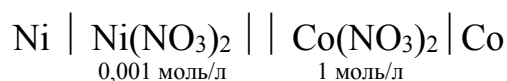
9) В раствор медного купороса опустили два медных электрода и провели электролиз в течение 4 ч при силе постоянного тока 10 А. Напишите схемы электродных процессов и рассчитайте массы веществ, соответствующие этим процессам. Что будет происходить, если вместо медных электродов использовать никелевые?

10) В некотором растворе нитрата цинка цинковая пластинка имеет электродный потенциал, равный $-0,981$ В относительно водородного э.с. Рассчитайте концентрацию ионов цинка в данном растворе.

11) В нейтральный раствор соли цинка поместили стальную деталь, подключенную к отрицательному полюсу источника постоянного тока, и цинковую пластину, подключенную к положительному полюсу. Затем провели электролиз в течение 10 ч при силе тока 2 А. Напишите схемы электродных процессов, протекающих при электролизе, и рассчитайте массу выделившегося цинка, если выход по току равен 80%.

12) Что такое аккумуляторы? Какие аккумуляторы чаще всего используются в практике? Напишите схему щелочного аккумулятора и суммарное уравнение ОВР, протекающих при его работе.

13) Рассчитайте ЭДС гальванического элемента

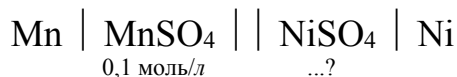


и напишите схему электродных процессов, а также суммарное уравнение ОВР, протекающей при его работе.

14) Свинцовый аккумулятор. Приведите схему этого аккумулятора, электродные реакции при разряде-заряде и суммарную реакцию. С каким явлением связано "кипение" раствора при заряде аккумулятора?

15) В раствор серной кислоты опустили 2 угольных электрода и провели электролиз постоянным током силой 10 А в течение 4 ч. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе, и рассчитайте объемы веществ, которые выделились при этом (условия нормальные). Какие изменения произойдут в процессах при замене серной кислоты соляной?

16) ЭДС гальванического элемента



равна $0,989$ В. Рассчитайте концентрацию раствора сульфата никеля(II) и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе гальванического элемента.

17) Раствор сульфата калия подвергли электролизу с угольными электродами в течение 6 ч и силе постоянного тока 20 А. Напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте массы выделившихся на электродах веществ. Какие изменения процессов произойдут при замене сульфата калия его хлоридом?

18) Промышленные сточные воды, содержащие примерно равные количества солей лития, никеля(II), цинка, бария и железа(III), подвергли длительному электролизу. Какая последовательность катодных процессов при этом наблюдалась? Напишите схемы этих процессов в порядке их следования. Объясните эту последовательность. Все ли металлы удалось выделить

из раствора? Возможно ли образование некоторыми из них гидроксидов в растворе у катода?

19) Электродный потенциал никелевой пластинки в растворе, содержащем его соль, равен $-0,309$ В относительно водородного э.с. Рассчитайте концентрацию ионов никеля(II) в растворе.

4. Основы органической химии и химии высокомолекулярных соединений (ВМС)

Основным элементом органических соединений является углерод, поэтому А. М. Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Учитывая то, что существуют вещества, содержащие углерод (CO , CO_2 , HCN и др.), которые относятся к неорганическим соединениям, то более точно органическую химию определяют как химию углеводородов и их производных.

Углерод, входящий в состав органических соединений, обладает особой способностью соединяться не только с несколькими другими углеродными атомами, но и почти со всеми элементами периодической системы. Кроме того, в органической химии приходится иметь дело с новыми понятиями и явлениями: органический радикал, функциональная группа, изомерия и гомология.

В 60-х годах XIX в русский химик-органик А. М. Бутлеров создал теорию химического строения органических соединений, основные положения которой можно сформулировать следующим образом:

1) атомы, входящие в состав молекулы органических соединений, связаны в определенном порядке. Последовательность связи атомов в молекуле называется химическим строением;

2) от строения молекул, т.е. порядка соединения атомов в молекуле, зависят свойства вещества;

3) зная свойства вещества, можно определить его строение и наоборот: химическое строение органического соединения может много сказать о его свойствах;

4) химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомных групп, находящихся в молекуле.

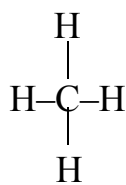
Теория химического строения дала возможность объяснить явление изомерии. Например, одной и той же молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ могут соответствовать два различных по строению вещества: этиловый спирт и диметиловый эфир



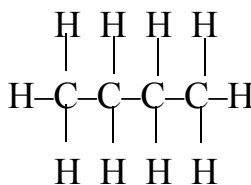
Этиловый спирт и диметиловый эфир – изомеры, т.е. имеют различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе.

Различное химическое строение обуславливает и различные свойства этих соединений.

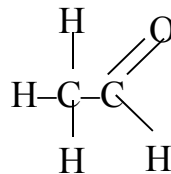
Изображения органических соединений с помощью символов для элементов и черточек для обозначения химических (ковалентных) связей называются структурными формулами. Например:



метан

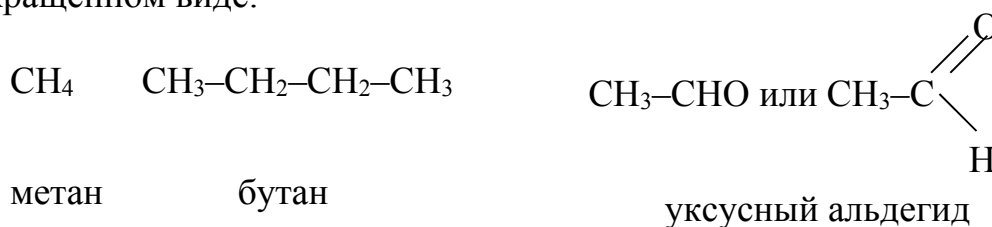


бутан



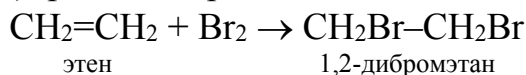
уксусный альдегид

Простая связь (сигма-связь) обозначается одной черточкой, двойная – двумя, тройная – тремя. Обычно структурные формулы записывают в более сокращенном виде:

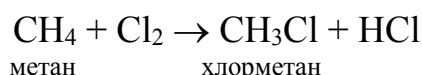


В органической химии встречаются следующие типы химических реакций:

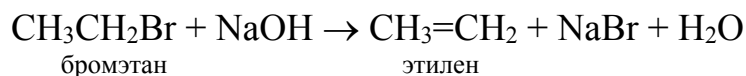
1) реакции присоединения



2) реакции замещения



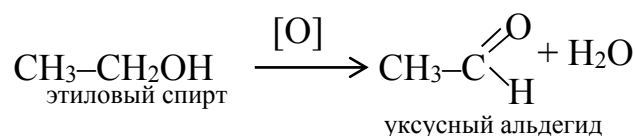
3) реакции отщепления



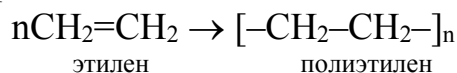
4) реакции разложения



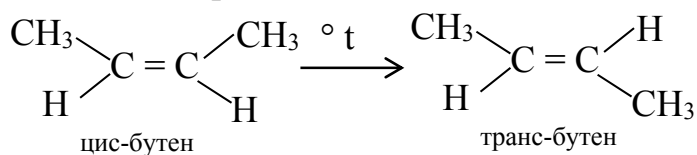
5) реакции окисления



6) реакции полимеризации

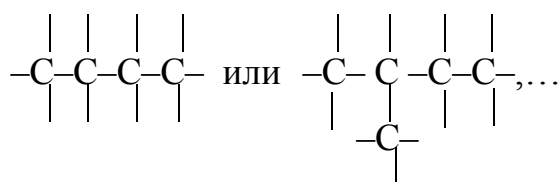


7) реакции изомеризации



Все органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи делятся на:

1) ациклические соединения – соединения с открытой цепью углеродных атомов



Они называются также алифатическими соединениями, или соединениями жирного ряда;

2) циклические соединения, в которых углеродные атомы образуют циклы.

Наиболее простыми представителями органических соединений являются углеводороды, молекулы которых состоят только из двух элементов – С и Н. С этих соединений начинают обычно изучение органической химии. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или функциональные группы образуются многочисленные классы органических соединений:

R–H– углеводороды;

R–O–R– простые эфиры;

R–Hal– галогенпроизводные;

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$ – сложные эфиры;

R–OH– спирты;

R–NO₂– нитросоединения;

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ – альдегиды;

R–NH₂– аминсоединения

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ – кислоты;

R–SO₃H– сульфокислоты;

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{O} \end{array}-\text{R}'$ – кетоны;

R–Me – металлоорганические соединения, где Me – металл.

Из данного ряда видно, что функциональная группа, связанная с радикалом, определяет класс соединения.

Для удобства изучения каждого класса фактический и теоретический материал прорабатывается в таком порядке: 1) определение и общая формула веществ данного класса; 2) строение соединений; 3) номенклатура и изомерия; 4) способы получения; 5) физические свойства; 6) химические свойства; 7) отдельные представители и их практическое использование.

Основой разнообразных пластических масс, имеющих огромное значение для развития народного хозяйства, новой техники и строительства, являются высокомолекулярные соединения – полимеры.

В качестве исходных продуктов для получения полимеров используют мономеры, имеющие реакционноспособные группы (двойные связи, активные атомы водорода и т.п.).

Полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ – мономеров – к растущему активному центру. В реакциях полимеризации могут участвовать одинаковые или разные мономеры, поэтому выделяют гомополимеризацию и сополимеризацию.

Полимеры поликонденсационного типа получают в результате поликонденсации мономеров вследствие взаимодействия содержащихся в них функциональных групп или атомов, причем образование полимера сопровождается выделением низкомолекулярного продукта, и элементный состав полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ. Наряду с мономерами для синтеза полимеров широко используют олигомеры.

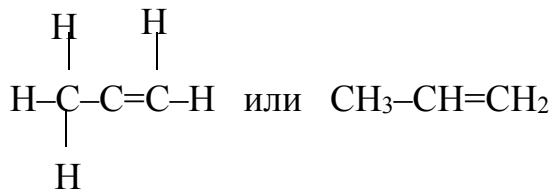
Пластические массы, изготавливаемые на основе полимеров, имеют более или менее сложный состав. Они могут быть однофазными (гомогенными). Это простые композиции, состоящие в основном из полимера с добавкой небольших количеств стабилизатора, красителя и так далее. Более сложные пластические массы – композиционные, состоящие из полимера и значительных количеств пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, красителей. Они могут быть гомогенными и гетерогенными. Количество пластификатора может достигать 50-70 весовых частей на 100 весовых частей полимера (изделия из поливинилхлорида), а наполнителей – 50-100 весовых частей на 100 весовых частей полимера (изделия из композиций фенолформальдегидных, амидоформальдегидных олигомеров (смола)). В таких случаях пластификаторы и наполнители изменяют технологические и эксплуатационные свойства пластических масс настолько, что их уже нельзя назвать вспомогательными материалами.

Иногда при получении пластических масс в полимеры добавляют сенсибилизаторы – вещества, позволяющие утилизировать вышедшие из строя изделия из пластмасс, так как они ускоряют процесс самопроизвольного разложения полимера под действием окружающей среды.

Пример 1. Напишите формулу пропилена. Какие реакции характерны для него? Составьте схему полимеризации пропилена (пропена), назовите полученный продукт.

Решение

Структурная формула пропилена:



Так как пропилен является непредельным углеводородом, то для него будут характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

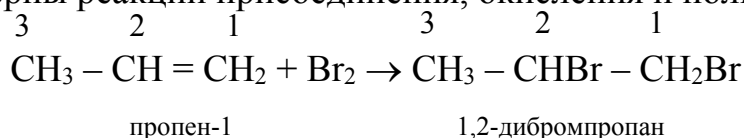
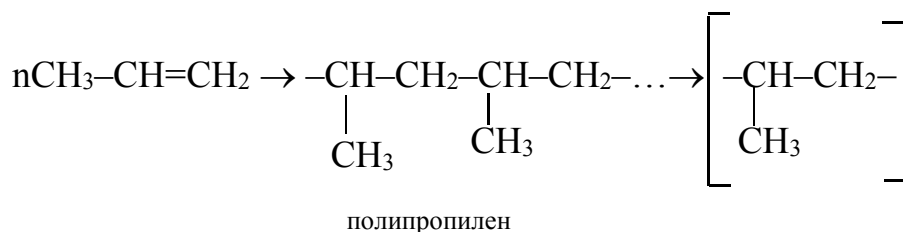


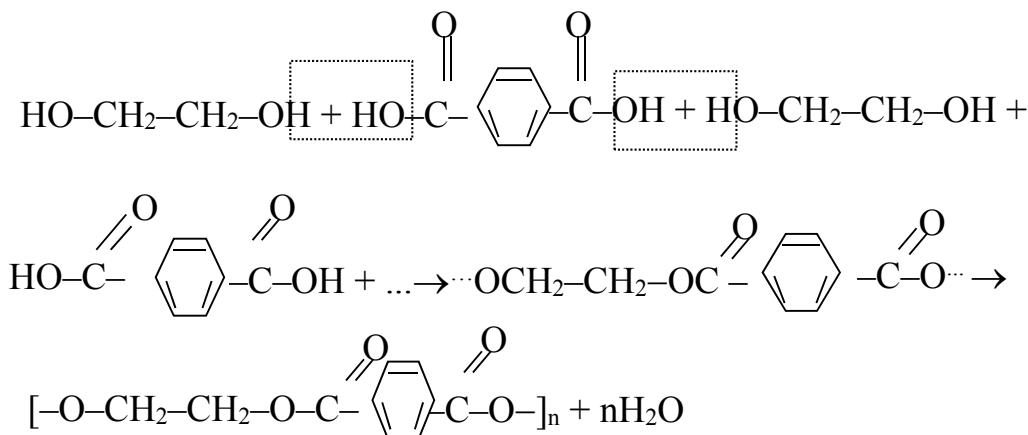
Схема полимеризации пропилена



Пример 2. Напишите реакцию поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты, назовите продукт поликонденсации.

Решение

При конденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля образуются высокомолекулярные линейные полимеры и выделяется вода.



полиэтилентерефталат
(лавсан)

Контрольные вопросы

1. Почему алкены легче вступают в реакции, чем алканы? При помощи какого реактива можно отличить алкен от алкана?

2. В реакции дегидратации участвует этанол (C_2H_5OH) массой 92 г. Какой объем этилена можно из него получить, если практический выход составляет 75% от теоретического? Составьте схему полимеризации этилена.

3. Из карбида кальция и воды получите уксусный альдегид, затем винилацетат. Укажите схему полимеризации винилацетата.

4. Из какого мономера получают полиакриловую кислоту? Приведите схему данного полимера.

5. Какие соединения называются аминами? Как подразделяется класс аминов? Приведите схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, назовите полимер.

6. Почему аминокислоты являются амфотерными веществами? Составьте схему поликонденсации аминокaproновой кислоты, назовите образующийся полимер.

7. Напишите формулу винилхлорида. Составьте схему его полимеризации, назовите образующийся продукт.

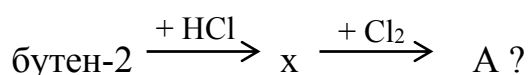
8. Напишите структурную формулу изопрена, составьте схему полимеризации этого мономера, назовите получившийся продукт.

9. Напишите уравнение превращения ацетилен в ароматический углеводород. Как получить из ацетилен акрилонитрил? Напишите схему полимеризации акрилонитрила, назовите образующийся продукт.

10. Как получить из метакриловой кислоты метиловый эфир метакриловой кислоты? Напишите схему полимеризации получившегося мономера.

11. Какая формула соответствует гомологическому ряду алкадиенов? Составьте схему полимеризации бутадиена-1,3 согласно типу присоединения 1,2 и 1,4.

12. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Какие химические реакции характерны для олефинов? Какой продукт образуется в результате превращений:



13. Что такое реакции полимеризации, поликонденсации; чем они отличаются?

14. Напишите формулу уксусного альдегида. Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения мочевино-формальдегидной смолы.

15. Напишите схему сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола. Как называется процесс получения резины из каучука?

16. Как отличить ацетилен от бутана? Сколько литров ацетилена (н.у.) выделится, если в избытке воды растворить технический карбид кальция массой 50 г, содержащий 36% примесей?

17. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего – хлоропрен?

18. Почему фенол проявляет кислотные свойства? Напишите схему получения фенолформальдегидной смолы.

19. Какие полимеры называются термопластичными, термореактивными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

20. Напишите уравнение реакции дегидратации н-бутилового спирта, составьте схему полимеризации полученного мономера, назовите продукт полимеризации.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. Строение вещества.....	4
Контрольные вопросы	8
2. Химическая кинетика. Скорость и равновесие химических реакций.....	10
Контрольные вопросы	13
3а) Расчет концентраций растворов.....	15
Контрольные вопросы	18
3б) Электролитическая диссоциация и гидролиз солей	19
Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым гидроксидом.....	23
Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом.....	23
Гидролиз солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой	24
Условия необратимости процесса гидролиза.....	25
Контрольные вопросы	26
3в) Химия металлов, гальванические элементы.....	28
Стандартный водородный электрод.....	30
Уравнение Нернста	33
Гальванические элементы	34
Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.....	36
Контрольные вопросы	38
4. Основы органической химии и химии высокомолекулярных соединений (ВМС).....	40
Контрольные вопросы	45

Учебное издание

Вилкова Наталья Георгиевна
Нуштаева Алла Владимировна
Полубояринов Павел Аркадьевич

ХИМИЯ

Методические указания к практическим занятиям
для направления подготовки
23.03.01 «Технология транспортных процессов»

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 07.10.2016. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л.2,8. Уч.-изд.л. 3,0. Тираж 80 экз.
Заказ № 621.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28