

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»  
(ИВГПУ)

Кафедра химии, экологии и микробиологии

## **Общая химия**

**Методические указания к выполнению**

**контрольных заданий**

для студентов первого курса всех специальностей

Иваново 2014

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения всех специальностей, изучающих химию. В них рассматриваются основные теоретические положения, необходимые для решения задач по разделам «Концентрация растворов», «Химическая термодинамика», «Растворы неэлектролитов и электролитов», «Электрохимия». Кроме этого приводится большое количество примеров решения разнообразных задач по указанным темам.

Методические указания могут быть использованы в процессе выполнения домашних заданий и при подготовке к экзамену по химии.

Составители: канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев,  
канд. техн. наук, доц. А.В. Кольчугин,  
канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников,  
канд. техн. наук, проф. Г.М. Прияткин

Научный редактор канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев  
Редактор Е.Л. Аверьянова  
Корректор А.В. Николаева

---

Подписано в печать 23.01.2014  
Формат 1/16 60 x 84. Бумага писчая  
Плоская печать. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 3,0  
Тираж 100 экз. Заказ №

---

Редакционно-издательский отдел  
Ивановского государственного политехнического университета  
Отдел оперативной полиграфии Текстильного института ИВГПУ  
153000 г.Иваново, Шереметевский проспект,21

# 1. Концентрация растворов

Раствором называется гомогенная (однородная) система, состоящая из нескольких компонентов. В практической деятельности чаще всего приходится иметь дело с жидкими растворами. Поэтому далее именно жидкие растворы и будут рассматриваться.

Простейший раствор состоит из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества. Растворителем считается жидкий компонент. Чаще всего растворителем бывает вода.

Важнейшей характеристикой любого раствора является его концентрация. Концентрация раствора показывает, в каком соотношении находятся растворенное вещество и растворитель. Это соотношение может быть показано разными способами.

## 1.1. Способы выражения концентрации растворов

### Массовая доля или процентная концентрация ( $\omega$ )

Этот вид концентрации показывает соотношение масс растворенного вещества и раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}.$$

Так как масса растворенного вещества всегда меньше массы раствора, это соотношение всегда меньше единицы. Поэтому, как правило, его выражают в процентах:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%.$$

В этом случае массовую долю растворенного вещества можно назвать процентной концентрацией раствора и использовать обозначение  $C\%$ :

$$C\% = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%.$$

Можно сказать, что **процентная концентрация показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 граммах раствора.**

То есть, если имеется, например, 5%-ный раствор хлорида натрия, то это значит, что в 100 граммах раствора содержится 5 граммов хлорида натрия и соответственно 95 граммов воды.

На практике при определении количества жидкого растворителя или раствора измеряют их объем ( $V$ ). Для определения массы жидкости в этом случае используют ее плотность ( $\rho$ ), то есть

$$m_{(\text{раствора})} = V_{(\text{раствора})} \cdot \rho_{(\text{раствора})}.$$

Как правило, плотность растворов измеряется в г/мл или, что одно и то же, в г/см<sup>3</sup>. Поэтому при использовании этой зависимости объем раствора должен измеряться в миллилитрах.

### **Молярная концентрация или молярность ( $C_M$ )**

Этот способ выражения концентрации растворов используется в тех случаях, когда речь идет о каких-либо химических закономерностях, например, о зависимости от концентрации скорости химической реакции, состояния равновесия, электродного потенциала и др.

**Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в одном литре раствора.**

То есть, если имеется двухмолярный (2М) раствор серной кислоты, то в одном литре этого раствора содержится два моля серной кислоты.

По определению

$$C_M = \frac{n(\text{вещества})}{V(\text{раствора})},$$

где  $n$  – число молей растворенного вещества;

$V$  – объем раствора, л.

Если принять во внимание, что

$$n = \frac{m}{M},$$

то можно записать:

$$C_M = \frac{m(\text{вещества})}{M(\text{вещества}) \cdot V(\text{раствора})},$$

где  $M$  – молярная масса вещества, г/моль.

В этой формуле объем раствора обязательно должен измеряться в литрах.

## **Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация ( $C_N$ )**

Этот способ выражения концентрации растворов применяется в тех случаях, когда растворенное вещество участвует в какой-либо реакции, и для выполнения расчетов удобно применить закон эквивалентов.

**Нормальная концентрация (нормальность) показывает, сколько эквивалентов вещества содержится в одном литре раствора.**

Так, если имеем 0,1н раствор гидроксида натрия, то можно сказать, что в одном литре этого раствора содержится 0,1 эквивалент NaOH.

По определению:

$$C_N = \frac{n_{\text{Э}}(\text{вещества})}{V(\text{раствора})},$$

где  $n_{\text{Э}}$  – число эквивалентов растворенного вещества;

$V$  – объем раствора, л,

или

$$C_N = \frac{m(\text{вещества})}{M_{\text{Э}}(\text{вещества}) \cdot V(\text{раствора})},$$

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

В этой формуле объем раствора также должен измеряться в литрах.

Если в задаче речь идет о реакции, в которой реагирующие вещества находятся в растворах, часто бывает удобно использовать закон эквивалентов для растворов:

$$C_{N(1)} \cdot V_{(1)} = C_{N(2)} \cdot V_{(2)},$$

где  $C_N$  и  $V$  – нормальность и объем двух взаимодействующих растворов.

## **Моляльная концентрация или моляльность ( $C_m$ )**

Этот способ выражения концентрации растворов встречается довольно редко. Обычно необходимость его использования возникает в тех случаях, когда обсуждается влияние концентрации на изменение температуры замерзания или кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

**Моляльная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на 1000 граммов растворителя.**

Моляльность может быть рассчитана по формуле:

$$C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя})},$$

где  $m(\text{вещества})$  – масса растворенного вещества, г;

$m(\text{растворителя})$  – масса растворителя, г;

$M(\text{вещества})$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

## 1.2. Примеры решения задач по теме «Концентрация растворов»

Задачи по этой теме можно решать или путем логического рассуждения, составляя пропорции на основе определений различных видов концентраций, или используя формулы, приведенные выше. В примерах будут показаны оба способа решения задач.

**Пример 1.** В 200 мл воды растворено 50 граммов хлорида калия. Вычислите массовую долю вещества в растворе.

<i>Дано:</i>		<i>Решение:</i>
$V(\text{H}_2\text{O}) = 200$ мл		Плотность воды $\rho = 1$ г/мл, значит, масса воды
$m(\text{KCl}) = 50$ г		$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \cdot 200 = 200$ г.
$\omega = ?$		Общая масса раствора складывается из массы воды и массы растворенного вещества:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{в-ва}) = 200 + 50 = 250 \text{ г.}$$

Теперь можно рассчитать массовую долю хлорида калия в растворе:

$$\omega = \frac{m(\text{KCl})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% = \frac{50}{250} \cdot 100\% = 20\%.$$

*Ответ:*  $\omega = 20\%$ .

**Пример 2.** Какой объем аммиака (измеренный при нормальных условиях) израсходуется при приготовлении 1 кг 10%-ного раствора? Сколько воды надо взять для приготовления этого раствора?

Дано:  
 $m(\text{р-ра}) = 1 \text{ кг}$   
 $\omega = 10\%$   


---

 $V(\text{NH}_3) = ?$   
 $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$

Решение:

Из формулы

$$\omega = \frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

можно найти массу растворенного аммиака.

При этом масса раствора должна быть выражена в граммах:

$$m(\text{раствора}) = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_3) = \frac{\omega \cdot m(\text{раствора})}{100\%} = \frac{10 \cdot 1000}{100} = 100 \text{ г}.$$

Аммиак в обычных условиях находится в газообразном состоянии. Для определения объема газообразного вещества можно воспользоваться следствием из закона Авогадро, согласно которому один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 литра.

$$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}.$$

1 моль  $\text{NH}_3$  имеет массу 17 граммов и занимает объем 22,4 литра,  
 100 граммов ----- X литров

$$X = \frac{100 \cdot 22,4}{17} = 132 \text{ литра.} \quad V(\text{NH}_3) = 132 \text{ литра.}$$

Зная массу раствора и массу растворенного вещества, можно найти массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{NH}_3) = 1000 - 100 = 900 \text{ г}.$$

Для того чтобы найти объем воды, надо использовать ее плотность  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$ :

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{900}{1} = 900 \text{ мл}.$$

Ответ:  $V(\text{NH}_3) = 132 \text{ литра}; \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 900 \text{ мл}.$

**Пример 3.** Вычислите молярность раствора, содержащего 25,4 г  $\text{FeCl}_2$  в 500 мл раствора.

Дано:  
 $m(\text{FeCl}_2) = 25,4 \text{ г}$   
 $V(\text{р-ра}) = 500 \text{ мл}$   
 $C_M = ?$

Решение:  
Используем формулу для расчета молярной концентрации

$$C_M = \frac{m(\text{FeCl}_2)}{M(\text{FeCl}_2) \cdot V(\text{раствора})}$$

Молярная масса  $\text{FeCl}_2$  равна 127 г/моль.

$$V(\text{р-ра}) = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л.}$$

$$C_M = \frac{25,4}{127 \cdot 0,5} = 0,4 \text{ М.}$$

Ответ:  $C_M = 0,4 \text{ М.}$

**Пример 4.** Вычислите нормальность 50%-ного раствора серной кислоты, плотность которого 1,5 г/мл.

Дано:  
 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$   
 $\rho(\text{р-ра}) = 1,5 \text{ г/мл}$   
 $C_N = ?$

Решение:  
Для расчета нормальной концентрации по формуле

$$C_N = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{раствора})}$$

надо знать массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , молярную массу ее эквивалента и объем раствора.

1. Определим объем раствора.

Очевидно, что 50%-ному раствору серной кислоты соответствует какая-то вполне определенная нормальная концентрация, которая не зависит от количества раствора. Поэтому для выполнения расчета можно взять любое количество этого раствора. Для удобства вычислений возьмем 1 литр раствора:

$$V(\text{р-ра}) = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл.}$$

2. Определим массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Масса взятого раствора

$$m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \cdot \rho(\text{раствора}) = 1000 \cdot 1,5 = 1500 \text{ г.}$$



Из формулы для расчета массовой доли можно найти массу растворенного вещества:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(p-pa) \cdot \omega}{100\%} = \frac{1500 \cdot 50}{100} = 750 \text{ г.}$$

3. Определим молярную массу эквивалента серной кислоты.

Ее можно рассчитать по формуле эквивалента сложного вещества:

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{n \cdot z} = \frac{98}{2 \cdot 1} = 49 \text{ г/моль.}$$

4. Подставим полученные значения в исходную формулу и получим:

$$C_{\text{Н}} = \frac{750}{49 \cdot 1} = 15,3 \text{ н.}$$

*Ответ:*  $C_{\text{Н}} = 15,3 \text{ н.}$

**Пример 5.** Определите молярную концентрацию 10%-ного раствора нитрата натрия.

*Дано:*

$$\omega(\text{NaNO}_3) = 10\%$$

$$C_{\text{м}} = ?$$

*Решение:*

Для расчета молярной концентрации используем формулу

$$C_{\text{м}} = \frac{m(\text{NaNO}_3) \cdot 1000}{M(\text{NaNO}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})},$$

$$M(\text{NaNO}_3) = 85 \text{ г/моль.}$$

Так же, как в предыдущем примере, для перехода от одного способа выражения концентрации раствора к другому можно взять любое количество этого раствора. В данном случае удобно взять 100 граммов раствора.

Так как  $\omega(\text{NaNO}_3) = 10\%$ , то по определению процентной концентрации можно сказать, что в 100 граммах раствора содержится 10 граммов  $\text{NaNO}_3$  и 90 граммов воды, то есть

$$m(\text{NaNO}_3) = 10 \text{ г,} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ г.}$$

Подставим эти значения в исходную формулу.

$$C_{\text{м}} = \frac{m(\text{NaNO}_3) \cdot 1000}{M(\text{NaNO}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10 \cdot 1000}{85 \cdot 90} = 0,13 \text{ моль/кг.}$$

*Ответ:*  $C_{\text{м}} = 0,13 \text{ моль/кг.}$

**Пример 6.** Молярная концентрация раствора карбоната калия 0,2 моль/кг. Определите массовую долю соли в этом растворе.

*Дано:*

$$C_m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль/кг}$$

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = ?$$

*Решение:*

Для расчета массовой доли соли используем формулу

$$\omega = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%.$$

По определению молярной концентрации можно сказать, что в данном растворе в 1000 граммах воды растворено 0,2 моля  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

$$M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \text{ г/моль.}$$

1 моль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  имеет массу 138 граммов,

0,2 моля  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ----- X граммов

$$X = \frac{0,2 \cdot 138}{1} = 27,6 \text{ г.} \quad \text{Значит, } m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 27,6 \text{ г.}$$

Масса раствора складывается из массы воды и массы растворенного вещества:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1000 + 27,6 = 1027,6 \text{ г.}$$

Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$\omega = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% = \frac{27,6}{1027,6} \cdot 100 = 2,69\%.$$

*Ответ:*  $\omega = 2,69\%$ .

**Пример 7.** К 100 мл 27%-ного раствора NaOH с плотностью 1,3 г/мл прибавили 260 мл воды. Вычислите нормальность полученного раствора, если его плотность 1,1 г/мл.

В этой задаче речь идет о двух растворах: исходном и полученном. Поэтому при записи условия и в процессе решения задачи следует четко обозначать, к какому именно раствору относятся используемые величины. Для этого можно использовать цифры 1(исходный раствор) и 2 (полученный раствор).

*Дано:*

$$V_{1(p-ра)} = 100 \text{ мл}$$

$$\omega_1(\text{NaOH}) = 27\%$$

$$\rho_1 = 1,3 \text{ г/мл}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 260 \text{ мл}$$

$$\rho_2 = 1,1 \text{ г/мл}$$

$$C_{\text{H}(2)} = ?$$

*Решение:*

Для расчета нормальной концентрации полученного раствора по формуле

$$C_{\text{H}(2)} = \frac{m_2(\text{NaOH})}{M_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{раствора})}$$

надо знать массу NaOH в полученном растворе, объем этого раствора и молярную массу эквивалента NaOH.

1. Найдем массу NaOH.

При добавлении воды к исходному раствору масса растворенного вещества не изменяется. Значит, достаточно найти массу NaOH в исходном растворе.

Определим массу исходного раствора:

$$m_{1(p-ра)} = V_{1(p-ра)} \cdot \rho_{1(p-ра)} = 100 \cdot 1,3 = 130 \text{ г.}$$

Из формулы для расчета массовой доли

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

найдем массу растворенного вещества (NaOH):

$$m(\text{NaOH}) = \frac{m(p-ра) \cdot \omega}{100} = \frac{130 \cdot 27}{100} = 35,1 \text{ г,}$$

то есть  $m_2(\text{NaOH}) = m_1(\text{NaOH}) = 35,1 \text{ г.}$

2. Найдем объем полученного раствора.

Масса полученного раствора складывается из массы исходного раствора (130 г) и массы добавленной воды. Так как плотность воды равна 1 г/мл, то

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 260 \cdot 1 = 260 \text{ г.}$$

Значит,

$$m_2(p-pa) = m_1(p-pa) + m(\text{H}_2\text{O}) = 130 + 260 = 390 \text{ г.}$$

Тогда

$$V_{2(p-pa)} = \frac{m_2(p-pa)}{\rho_2(p-pa)} = \frac{390}{1,1} = 354,5 \text{ мл} = 0,3545 \text{ л.}$$

3. Определим молярную массу эквивалента NaOH.

Ее можно рассчитать по формуле эквивалента сложного вещества:

$$M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{n \cdot z} = \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ г/моль}$$

4. Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$C_{\text{H}(2)} = \frac{m_2(\text{NaOH})}{M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{раствора})} = \frac{35,1}{40 \cdot 0,3545} = 2,48 \text{ н.}$$

Ответ:  $C_{\text{H}(2)} = 2,48 \text{ н.}$

**Пример 8.** Какой объем 1,2М раствора нитрата калия потребуется для приготовления 2 литров 5%-ного раствора этого вещества, если плотность полученного раствора 1,05 г/мл?

Дано:

$$C_{\text{M}(1)} = 1,2 \text{ М}$$

$$V_{2(p-pa)} = 2 \text{ л} = 2000 \text{ мл}$$

$$\omega_2(\text{KNO}_3) = 5\%$$

$$\rho_2 = 1,05 \text{ г/мл}$$

$$V_{1(p-pa)} = ?$$

Решение:

Объем исходного раствора можно найти из формулы для расчета молярной концентрации:

$$C_{\text{M}(1)} = \frac{m_1(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_3) \cdot V_{1(p-pa)}}$$

Для нахождения объема надо знать молярную концентрацию исходного раствора ( $C_{\text{M}(1)}=1,2\text{М}$ ), молярную массу нитрата калия

( $M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$ ) и массу растворенного вещества.

При разбавлении раствора масса растворенного вещества не изменяется, то есть масса нитрата калия в исходном и в полученном растворе одинакова.

Для того чтобы найти массу растворенного вещества в полученном растворе, надо знать массу этого раствора:

$$m_{2(p-pa)} = V_{2(p-pa)} \cdot \rho_{2(p-pa)} = 2000 \cdot 1,05 = 2100 \text{ г.}$$

Теперь из формулы для расчета массовой доли можно найти массу нитрата калия:

$$m_2(\text{KNO}_3) = \frac{m_{2(p-pa)} \cdot \omega_2(\text{KNO}_3)}{100\%} = \frac{2100 \cdot 5}{100} = 105 \text{ г.}$$

Выразим из исходной формулы объем и подставим все известные величины:

$$V_{1(p-pa)} = \frac{m(\text{KNO}_3)}{C_{M(1)} \cdot M(\text{KNO}_3)} = \frac{105}{1,2 \cdot 101} = 0,866 \text{ л} = 866 \text{ мл}$$

*Ответ:*  $V_{1(p-pa)} = 866 \text{ мл.}$

**Пример 9.** Для нейтрализации 50 мл серной кислоты потребовалось 25 мл 0,2н раствора щелочи. Определите нормальность раствора кислоты.

*Дано:*

$$V_{(к-ты)} = 50 \text{ мл}$$

$$V_{(щ)} = 25 \text{ мл}$$

$$C_{H(щ)} = 0,2\text{н}$$

$$C_{H(к-ты)} = ?$$

*Решение:*

Используем закон эквивалентов для растворов

$$C_{H(к-ты)} \cdot V_{(к-ты)} = C_{H(щ)} \cdot V_{(щ)}$$

Тогда

$$C_{H(к-ты)} = \frac{C_{H(щ)} \cdot V_{(щ)}}{V_{(к-ты)}} = \frac{0,2 \cdot 25}{50} = 0,1\text{н.}$$

*Ответ:*  $C_{H(к-ты)} = 0,1\text{н.}$

**Пример 10.** Сколько граммов цинка можно растворить в 100 мл 2н соляной кислоты?

*Дано:*

$$V_{(к-ты)} = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

$$C_{H(к-ты)} = 2н$$

$$m(Zn) = ?$$

*Решение:*

Для решения этой задачи используем закон эквивалентов:

$$n_{Э(к-ты)} = n_{Э(Zn)}$$

Так как кислота взята в виде раствора, то число эквивалентов кислоты

$$n_{Э(к-ты)} = C_{H(к-ты)} \cdot V_{(к-ты)}$$

Цинк участвует в реакции в виде чистого вещества. Тогда число эквивалентов цинка

$$n_{Э(Zn)} = \frac{m(Zn)}{M_{Э(Zn)}}$$

Подставив это выражение в исходную формулу, получим закон эквивалентов в виде:

$$C_{H(к-ты)} \cdot V_{(к-ты)} = \frac{m(Zn)}{M_{Э(Zn)}}$$

Молярная масса эквивалента цинка может быть рассчитана, как молярная масса эквивалента простого вещества:

$$M_{Э(Zn)} = \frac{A}{z} = \frac{65}{2} = 32,5$$

Тогда массу цинка можно выразить из закона эквивалентов и рассчитать

$$m(Zn) = C_{H(к-ты)} \cdot V_{(к-ты)} \cdot M_{Э(Zn)} = 2 \cdot 0,1 \cdot 32,5 = 6,5 \text{ г}$$

*Ответ:*  $m(Zn) = 6,5 \text{ г}$ .

## 2. Химическая термодинамика

Химическая термодинамика – раздел химии, изучающий взаимопревращения различных видов энергии при протекании химических процессов.

### 2.1. Энтальпия. Тепловой эффект химической реакции

Протекание химических реакций сопровождается выделением или поглощением энергии в виде тепла. Энергия системы, которая может быть превращена в тепло при постоянном давлении, называется энтальпией и обозначается «Н». Абсолютное значение энтальпии измерить невозможно, но можно измерить ее изменение ( $\Delta H$ ).

Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при протекании химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, равен изменению энтальпии системы ( $\Delta H_{x.p.}$ ).

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**. В этих реакциях запас энергии уменьшается, поэтому  $\Delta H_{x.p.} < 0$ .

Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются **эндотермическими**. В этих реакциях запас энергии системы увеличивается, поэтому  $\Delta H_{x.p.} > 0$ .

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса**:

**Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние.**

Часто в термохимических расчетах используют **следствие** из закона Гесса:

**Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.**

То есть

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}}$$

**Энтальпией образования** вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моля этого вещества при стандартных условиях из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии.

Стандартными условиями считаются температура 25<sup>0</sup>С (298К) и давление 1атм.

Стандартные энтальпии образования многих сложных веществ приведены в справочниках. Для решения задач можно использовать приложение 1.

Энтальпии образования простых веществ в устойчивом состоянии принимаются равными нулю.

Энтальпию образования вещества иногда называют теплотой образования.

Тепловой эффект реакции, протекающей при стандартных условиях, обозначается  $\Delta H_{x.p.}^0$ .

## 2.2. Энтропия. Энергия Гиббса. Направление протекания реакции

Любые процессы самопроизвольно могут протекать только в направлении уменьшения запаса энергии в системе. Однако при этом следует принимать во внимание не только тепловую энергию (энтальпию), но и вероятностный фактор. Этот фактор характеризуется термодинамической величиной, которая называется **энтропия (S)**.

Энтропия системы отражает хаотичность движения и взаимного расположения частиц вещества и является мерой **неупорядоченности** системы. Частицы вещества (ионы, атомы, молекулы) непрерывно совершают разные виды движения (поступательное, вращательное, колебательное), переходя из одного микросостояния в другое. Чем больше число возможных микросостояний, тем больше неупорядоченность системы, тем больше энтропия.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни тепловой энергией, называются **изолированными**. Запас тепловой энергии в такой системе не изменяется, то есть



$\Delta H = 0$ . Поэтому направление протекания процесса определяется только вероятностным фактором.

**В изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии (возрастанием неупорядоченности).**

Энтропия вещества резко возрастает при переходе из твердого состояния в жидкое и далее – в газообразное. Поэтому об изменении энтропии в химической реакции можно судить по количеству газообразного вещества до и после реакции.

Изменение энтропии при протекании химической реакции можно точно рассчитать по следствию из закона Гесса, используя стандартные энтропии веществ, приведенные в справочниках (см. прил. 1):

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}}$$

При этом, в отличие от энтальпии образования, энтропия простого вещества не равна нулю.

Критерием направленности процессов в **неизолированной** системе является изменение **энергии Гиббса** ( $\Delta G$ ), которая учитывает как энтальпийный (тепловой), так и энтропийный (вероятностный) фактор.

Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением:

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

где  $T$  – абсолютная температура.

**Самопроизвольно возможно протекание только таких процессов, в которых энергия Гиббса уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).**

Протекание экзотермических химических реакций ( $\Delta H < 0$ ), сопровождающихся возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ), возможно, так как в этом случае  $\Delta G < 0$ .

Эндотермические реакции ( $\Delta H > 0$ ), сопровождающиеся уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), самопроизвольно в прямом направлении протекать не могут, так как в этом случае  $\Delta G > 0$ . Реакция может протекать только в обратном направлении.

Если же  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , а также если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , термодинамическая возможность протекания реакции определяется кон-

курунцией энталъпийного и энтропийного факторов, в которую вмешивается температура.

Например, если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то при низкой температуре преобладает энталъпийный фактор ( $\Delta H$ ),  $\Delta G < 0$  и реакция протекает в прямом направлении. Повышение температуры усиливает влияние энтропийного фактора.  $\Delta G$  становится больше нуля. Поэтому при высокой температуре та же реакция может протекать только в обратном направлении.

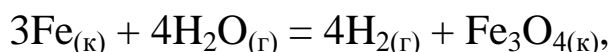
То есть при повышении температуры происходит изменение знака  $\Delta G$  и направления протекания реакции. Значит, при какой-то температуре  $\Delta G = 0$  и система находится в равновесии.

В этом случае температуру равновесия можно рассчитать:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

### 2.3. Примеры решения задач по теме «Химическая термодинамика»

**Пример 1.** Рассчитайте тепловой эффект реакции



протекающей при стандартных условиях.

Экзо- или эндотермической является эта реакция?

*Решение:*

По следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = 4\Delta H^0_{(\text{H}_2)} + \Delta H^0_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)} - 3\Delta H^0_{(\text{Fe})} - 4\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})}.$$

В прил. 1 находим значения энталъпий образования для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\Delta H^0_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = -1117,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпии образования простых веществ равны нулю. Поэтому

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2)} = 0;$$

$$\Delta H^0_{(\text{Fe})} = 0.$$

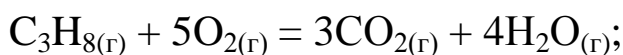
Подставим в формулу численные значения энтальпий образования веществ:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = 4 \cdot 0 + (-1117,1) - 3 \cdot 0 - 4(-241,8) = -149,9 \text{ кДж.}$$

Так как  $\Delta H^0_{\text{х.р.}} < 0$ , реакция экзотермическая.

*Ответ:*  $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -149,9 \text{ кДж.}$  Реакция экзотермическая.

**Пример 2.** Реакция горения пропана выражается термохимическим уравнением:



$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -2043,8 \text{ кДж.}$$

Вычислите энтальпию образования пропана.

*Решение:*

По следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = 4\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} + 3\Delta H^0_{(\text{CO}_2)} - 5\Delta H^0_{(\text{O}_2)} - \Delta H^0_{(\text{C}_3\text{H}_8)}.$$

Следовательно,

$$\Delta H^0_{(\text{C}_3\text{H}_8)} = 4\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} + 3\Delta H^0_{(\text{CO}_2)} - 5\Delta H^0_{(\text{O}_2)} - \Delta H^0_{\text{х.р.}}$$

В прил. 1 находим значения энтальпий образования для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\Delta H^0_{(\text{CO}_2)} = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -241,8 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпии образования простых веществ равны нулю. Поэтому

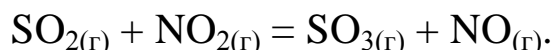
$$\Delta H^0_{(\text{O}_2)} = 0.$$

Подставим в формулу численные значения энтальпий образования веществ:

$$\Delta H^0_{(\text{C}_3\text{H}_8)} = 4 \cdot (-241,8) + 3 \cdot (-393,5) - 5 \cdot 0 - (-2043,8) = -103,9 \text{ кДж/моль.}$$

*Ответ:*  $\Delta H^0_{(\text{C}_3\text{H}_8)} = -103,9 \text{ кДж/моль.}$

**Пример 3.** Пользуясь значениями  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , определите направление протекания реакции при  $25^0\text{C}$ :



*Решение:*

Направление протекания реакции можно определить по знаку  $\Delta G^0_{\text{x.p.}}$ . Изменение энергии Гиббса связано с энтальпией и энтропией соотношением:

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0_{\text{x.p.}} - T \Delta S^0_{\text{x.p.}}$$

По следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0(\text{SO}_3) + \Delta H^0(\text{NO}) - \Delta H^0(\text{SO}_2) - \Delta H^0(\text{NO}_2).$$

В прил. 1 находим значения энтальпий образования для веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H^0(\text{SO}_3) = -395,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{NO}) = 90,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{NO}_2) = 33,0 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = -395,2 + 90,3 - (-296,9) - 33,0 = -71,0 \text{ кДж}.$$

Аналогично находим изменение энтропии, используя стандартные значения из прил. 1.

$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = S^0(\text{SO}_3) + S^0(\text{NO}) - S^0(\text{SO}_2) - S^0(\text{NO}_2),$$

$$S^0(\text{SO}_3) = 256,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$S^0(\text{NO}) = 210,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$S^0(\text{SO}_2) = 248,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$S^0(\text{NO}_2) = 240,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K},$$

$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = 256,7 + 210,6 - 248,1 - 240,2 = -21 \text{ Дж/К} = -0,021 \text{ кДж/К}.$$

Используя полученные значения, можно рассчитать изменение энергии Гиббса:

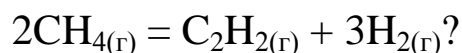
$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0_{\text{x.p.}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{x.p.}},$$

$$T = t^{\circ}\text{C} + 273 = 25 + 273 = 298\text{K},$$

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = -71,0 - 298 \cdot (-0,021) = -64,7 \text{ кДж}.$$

*Ответ:* Так как  $\Delta G^0_{\text{x.p.}} < 0$ , реакция протекает в прямом направлении.

**Пример 4.** При какой температуре наступит равновесие в системе:



*Решение:*

В прил. 1 находим значения энтальпий образования для веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H^0(\text{CH}_4) = -74,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2) = 0 \text{ кДж/моль (простое вещество)}.$$

По следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_2) + 3\Delta H^0(\text{H}_2) - 2\Delta H^0(\text{CH}_4),$$

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = 226,8 + 3 \cdot 0 - 2(-74,9) = 376,6 \text{ кДж}.$$

Аналогично находим изменение энтропии, используя стандартные значения из прил. 1:

$$S^0(\text{CH}_4) = 186,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S^0(\text{H}_2) = 130,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = S^0(\text{C}_2\text{H}_2) + 3S^0(\text{H}_2) - 2S^0(\text{CH}_4),$$

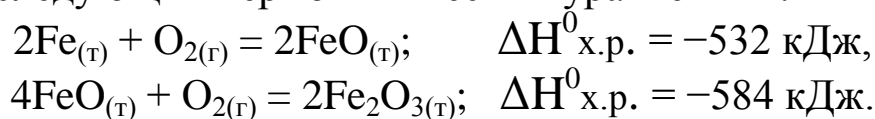
$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = 200,8 + 3 \cdot 130,5 - 2 \cdot 186,2 = 219,9 \text{ Дж/К} = 0,2199 \text{ кДж/К}.$$

Теперь можно рассчитать температуру, при которой достигается равновесие:

$$T = \frac{\Delta H^0_{\text{x.p.}}}{\Delta S^0_{\text{x.p.}}} = \frac{376,6}{0,2199} = 1712\text{K}.$$

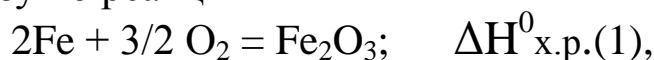
*Ответ:*  $T_{\text{равн}} = 1712 \text{ К}.$

**Пример 5.** Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования одного моля оксида железа (III) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:

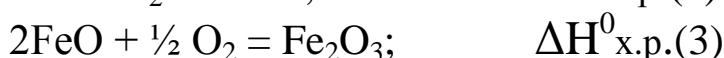


*Решение:*

Получить оксид железа (III) из простых веществ можно либо сразу по реакции



либо в два этапа, сначала получив оксид железа (II):



Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. То есть

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}}(1) = \Delta H^0_{\text{х.р.}}(2) + \Delta H^0_{\text{х.р.}}(3)$$

Очевидно, что  $\Delta H^0_{\text{х.р.}}(2)$  равен тепловому эффекту первой из указанных в задании реакций:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}}(2) = -532 \text{ кДж}.$$

В то же время  $\Delta H^0_{\text{х.р.}}(3)$  равен половине теплового эффекта второй из указанных в задании реакций:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}}(3) = -584/2 = -292 \text{ кДж}.$$

Значит, тепловой эффект реакции получения одного моля оксида железа (III) из простых веществ  $\Delta H^0_{\text{х.р.}}(1)$  можно рассчитать:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}}(1) = -532 + (-292) = -824 \text{ кДж}.$$

*Ответ:*  $\Delta H^0_{\text{х.р.}}(1) = -824 \text{ кДж}.$

### 3. Растворы неэлектролитов и электролитов

Некоторые свойства растворов зависят только от количества частиц растворенного вещества и не зависят от его природы. К таким свойствам относятся, в первую очередь, осмотическое давление и изменение температур замерзания и кипения растворов по сравнению с соответствующими температурами чистого растворителя.

#### 3.1. Замерзание и кипение растворов

Все растворители имеют определенные температуры замерзания (кристаллизации) и кипения. Присутствие в них растворенного вещества понижает температуру замерзания и повышает температуру кипения на некоторую величину  $\Delta t$ . Для разбавленных растворов **неэлектролитов** эту величину можно рассчитать по следствию из закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}} ;$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_{\text{м}} ,$$

где  $K_{\text{кр}}$  – криоскопическая постоянная;

$K_{\text{эб}}$  – эбуллиоскопическая постоянная;

$C_{\text{м}}$  – моляльная концентрация.

Криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные – константы, зависящие только от природы растворителя. Значения этих констант приводятся в справочниках. Например, для воды  $K_{\text{кр}} = 1,86$ ;  $K_{\text{эб}} = 0,52$ .

Моляльная концентрация, или моляльность, показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на 1000 граммов растворителя.

Моляльность может быть рассчитана по формуле:

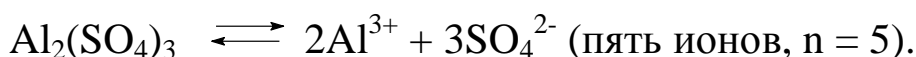
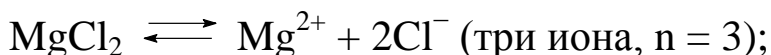
$$C_{\text{м}} = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя})} ,$$

где  $m(\text{вещества})$  – масса растворенного вещества, г;

$m(\text{растворителя})$  – масса растворителя, г;

$M(\text{вещества})$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

В растворах **электролитов** при равной молярной концентрации количество частиц больше, чем в растворах **неэлектролитов**. Это связано с диссоциацией молекул на ионы. Увеличение числа частиц за счет диссоциации молекул учитывают с помощью **изотонического коэффициента** ( $i$ ). Этот коэффициент зависит от степени диссоциации ( $\alpha$ ) и от числа ионов ( $n$ ), на которые диссоциирует одна молекула. Например:



Зависимость изотонического коэффициента от числа ионов и степени диссоциации имеет вид:

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

Формулы для расчета изменения температур замерзания и кипения для электролитов можно записать в виде:

$$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}};$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} \cdot C_{\text{м}}.$$

### 3.2. Осмотическое давление

Осмозом называется процесс односторонней диффузии молекул растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку. Мерой интенсивности этого процесса является осмотическое давление.

Осмотическое давление растворов **неэлектролитов** зависит от концентрации раствора и температуры. Эта зависимость имеет вид:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{М}} \cdot R \cdot T,$$

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

$T$  – абсолютная температура;

$C_{\text{М}}$  – молярная концентрация раствора.



Молярная концентрация (или молярность) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в одном литре раствора. Она может быть рассчитана по формуле:

$$C_M = \frac{m(\text{вещества})}{M(\text{вещества}) \cdot V(\text{раствора})}$$

Для растворов **электролитов** при расчете осмотического давления также следует использовать изотонический коэффициент:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

### 3.3. Водородный показатель (pH)

Важнейшей характеристикой растворов электролитов является водородный показатель (pH), который определяет реакцию среды в растворе.

Водородный показатель определяется концентрацией ионов водорода в растворе:

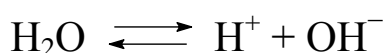
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где  $[\text{H}^+]$  – концентрация ионов водорода.

Эту же зависимость можно записать:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Вода – слабый электролит, диссоциирующий на ионы водорода и гидроксильные ионы:



В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы. При 25<sup>0</sup>С концентрация этих ионов составляет 10<sup>-7</sup> моль/л.

Произведение концентраций этих ионов – величина постоянная:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Эта зависимость называется **ионным произведением воды**.

В нейтральных водных растворах, как и в чистой воде,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л. Значит, в **нейтральной** среде

$$\text{pH} = -\lg(10^{-7}) = 7.$$

В **кислой** среде  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ . Значит, **pH < 7**.

В **щелочной** среде  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  и **pH > 7**.

### 3.4. Примеры решения задач по теме «Растворы неэлектролитов и электролитов»

**Пример 1.** Температура кипения сероуглерода равна  $46,2^{\circ}\text{C}$ . Раствор, содержащий  $0,21$  г серы в  $20$  г сероуглерода, кипит при  $46,3^{\circ}\text{C}$ . Определите, из скольких атомов состоят молекулы серы, растворенной в сероуглероде. Эбуллиоскопическая постоянная для сероуглерода равна  $2,4$ .

*Дано:*

$$t_{(p-ля)} = 46,2^{\circ}\text{C}$$

$$t_{(p-ра)} = 46,3^{\circ}\text{C}$$

$$m_S = 0,21 \text{ г}$$

$$m_{(p-ля)} = 20 \text{ г}$$

$$K_{эб} = 2,4$$

---


$$n_s = ?$$

*Решение:*

Повышение температуры кипения раствора составляет:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{(p-ра)} - t_{(p-ля)} = 46,3 - 46,2 = 0,1^{\circ}\text{C}.$$

Можно найти молярную концентрацию раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{эб} \cdot C_m.$$

$$\text{Значит, } C_m = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{эб}} = \frac{0,1}{2,4} = 0,041 \text{ моль / кг.}$$

Теперь можно найти молярную массу растворенного вещества:

$$C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя})}.$$

Следовательно,

$$M_S = \frac{m_S \cdot 1000}{C_m \cdot m_{p-ля}} = \frac{0,21 \cdot 1000}{0,041 \cdot 20} = 256 \text{ г / моль.}$$

Так как атомная масса серы равна  $32$ , значит, число атомов серы в молекуле равно

$$n_s = \frac{M_s}{A_s} = \frac{256}{32} = 8.$$

*Ответ:* Молекула серы состоит из восьми атомов.

**Пример 2.** Раствор, содержащий 0,1 моль электролита в 125 г воды, замерзает при температуре  $-2,4^{\circ}\text{C}$ . Степень диссоциации электролита в этом растворе равна 0,6. На сколько ионов диссоциирует молекула электролита?

*Дано:*

$$n_{(\text{кол. в-ва})} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 125 \text{ г}$$

$$t_{\text{зам}} = -2,4^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha = 0,6$$

$$n_{(\text{число ионов})} = ?$$

*Решение:*

Для того чтобы определить количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, надо знать изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент можно определить, исходя из изменения температуры замерзания раствора, предварительно рассчитав моляльную концентрацию этого раствора.

Найдем моляльную концентрацию раствора:

0,1 моль вещества растворяется в 125 граммах воды,

X ----- 1000 г

$$X = \frac{0,1 \cdot 1000}{125} = 0,8 \text{ моль, то есть } C_m = 0,8 \text{ моль/кг.}$$

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистой воды составляет

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) - t_{\text{зам}}(\text{р-ра}) = 0 - (-2,4) = 2,4^{\circ}\text{C}.$$

Из зависимости

$$\Delta t = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

определим изотонический коэффициент, зная, что для воды криоскопическая постоянная  $K_{\text{кр}} = 1,86$ :

$$i = \frac{\Delta t}{K_{\text{кр}} \cdot C_m} = \frac{2,4}{1,86 \cdot 0,8} = 1,6.$$

Теперь можно определить число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}; \quad n = \frac{i-1}{\alpha} + 1 = \frac{1,6-1}{0,6} + 1 = 2.$$

*Ответ:* молекула диссоциирует на два иона.

**Пример 3.** Рассчитайте молярную массу гидрохинона, если раствор, содержащий 0,55 г этого вещества, при температуре 0<sup>0</sup>С имеет осмотическое давление 22,7 кПа и занимает объем 500 мл.

*Дано:*

$$m_{\text{в-ва}} = 0,55 \text{ г}$$

$$t = 0^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{осм}} = 22,7 \text{ кПа}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ мл}$$

---


$$M_{\text{в-ва}} = ?$$

*Решение:*

Исходя из величины осмотического давления, можно определить молярную концентрацию раствора:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T,$$

$$T = t^{\circ}\text{C} + 273 = 0 + 273 = 273,$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Следовательно,

$$C_M = \frac{P_{\text{осм}}}{R \cdot T} = \frac{22,7}{8,31 \cdot 273} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

По определению молярной концентрации

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л}.$$

Значит,

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{C_M \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,55}{0,01 \cdot 0,5} = 110 \text{ г/моль}.$$

*Ответ:* молярная масса гидрохинона равна 110 г/моль.

**Пример 4.** Раствор, содержащий 22,4 грамма  $\text{CuSO}_4$ , имеет объем 5 литров. Рассчитайте степень диссоциации сульфата меди, если при температуре 17<sup>0</sup>С осмотическое давление раствора 121 кПа.

*Дано:*

$$m(\text{в-ва}) = 22,4 \text{ г}$$

$$t = 17^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{осм}} = 121 \text{ кПа}$$

$$V(\text{р-ра}) = 5 \text{ л}$$

---


$$\alpha = ?$$

*Решение:*

Степень диссоциации можно определить, исходя из величины изотонического коэффициента.

Для определения изотонического коэффициента можно воспользоваться формулой для расчета осмотического давления.

Перед использованием этой формулы надо

рассчитать молярную концентрацию раствора.

По определению молярной концентрации, зная, что молярная масса сульфата меди равна 160 г/моль, можно записать:

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{22,4}{160 \cdot 5} = 0,028 \text{ моль/л.}$$

Так как

$$T = t^{\circ}\text{C} + 273 = 17 + 273 = 290 \text{ К,}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К и}$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T,$$

можно рассчитать величину изотонического коэффициента

$$i = \frac{P_{\text{осм}}}{C_M \cdot R \cdot T} = \frac{121}{0,028 \cdot 8,31 \cdot 290} = 1,8.$$

Сульфат меди диссоциирует на два иона



Значит, степень диссоциации

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,8-1}{2-1} = 0,8.$$

*Ответ:* степень диссоциации соли 0,8 или 80%.

**Пример 5.** Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна  $10^{-5}$  моль/л. Определите рН этого раствора.

*Дано:*

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = ?$$

*Решение:*

Используя ионное произведение воды, можно найти концентрацию ионов водорода в растворе:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Определим рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-9}) = 9.$$

*Ответ:* рН раствора равен 9.

**Пример 6.** В одном литре раствора содержится 0,56 г гидроксида калия. Определите рН этого раствора, считая диссоциацию КОН полной.

*Дано:*

$$V(p-pa) = 1 \text{ л}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,56 \text{ г}$$

$$\alpha = 1$$

---


$$pH = ?$$

*Решение:*

Для того чтобы рассчитать величину рН, необходимо знать концентрацию ионов  $H^+$ .

В растворе щелочи концентрацию ионов водорода можно определить, исходя из концентрации ионов  $OH^-$ , используя ионное произведение воды.

Зная, что молярная масса КОН равна 56, рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$C_M = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}} \cdot V_{p-pa}} = \frac{0,56}{56 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Так как из одного моля КОН образуется один моль ионов  $OH^-$ , при полной диссоциации щелочи

$$[OH^-] = C_{M(\text{KOH})} = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Используя ионное произведение воды, найдем концентрацию ионов водорода в растворе:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Определим рН раствора:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(10^{-12}) = 12.$$

*Ответ:* рН раствора равен 12.

**Пример 7.** Определите рН 0,1М раствора уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ), степень диссоциации которой 1%.

*Дано:*

$$C_{M(\text{к-ты})} = 0,1 \text{ М}$$

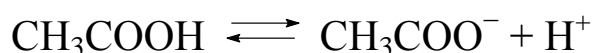
$$\alpha = 1\% = 0,01$$

---


$$pH = ?$$

*Решение:*

Уксусная кислота – одноосновная, то есть при ее диссоциации из одной молекулы кислоты образуется один ион  $H^+$ :



Степень диссоциации кислоты составляет 1%. Это значит, что из 100 молекул кислоты в диссоциированном состоянии находится только одна. То есть

$$[\text{H}^+] = C_{\text{M(к-ты)}} \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Определим рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-3}) = 3.$$

*Ответ:* рН раствора равен 3.

**Пример 8.** Вычислите, во сколько раз нужно увеличить или уменьшить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы величина рН увеличилась на две единицы.

*Решение:*

Возьмем любое исходное значение рН, например 5.

Тогда при увеличении исходного значения на две единицы получим новое значение рН, равное 7.

Рассчитаем концентрацию ионов водорода в исходном и в полученном растворах.

$$[\text{H}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+]_2 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 10^2 = 100$$

То есть концентрация ионов водорода в исходном растворе в 100 раз больше, чем в полученном.

*Ответ:* концентрацию ионов водорода надо уменьшить в 100 раз.

## 4. Электрохимия

Этот раздел курса химии изучает химические процессы, либо протекающие под действием электрического тока (электролиз), либо сопровождающиеся возникновением тока (гальванический элемент, коррозия).

Все электрохимические процессы – это окислительно-восстановительные реакции, то есть реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов. Процесс **отдачи** электронов называется **окислением**. Степень окисления элемента при этом увеличивается. Процесс **присоединения** электронов называется **восстановлением**. При этом степень окисления элемента уменьшается. Процессы окисления и восстановления взаимосвязаны и не могут протекать один без другого.

Электрохимические процессы отличаются от обычных окислительно-восстановительных реакций тем, что они протекают не во всем объеме раствора, а только на поверхности электродов. Электроды обычно изготавливаются из различных металлов. Часто в качестве материала электрода используется графит. При этом процессы окисления и восстановления разделены в пространстве, а передача электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь.

В зависимости от характера протекающего процесса электрод называют анодом или катодом.

**Анодом** называется электрод, на котором протекает процесс **окисления**.

**Катодом** называется электрод, на котором протекает процесс **восстановления**.

Важнейшей характеристикой электрода, определяющей его активность, является его потенциал.

### 4.1. Электродный потенциал

При погружении металла в раствор электролита на границе раздела металл–раствор возникает разность потенциалов или электродный потенциал. Абсолютную величину этого потенциала измерить нельзя. Можно измерить лишь разность потенциалов между



двумя электродами. Вторым электродом в этой системе называется электродом сравнения. В качестве электродов сравнения могут использоваться различные электроды, обладающие постоянным потенциалом. Но исторически принято сравнивать потенциалы с потенциалом стандартного водородного электрода, который принимается равным нулю.

Потенциал металла, погруженного в раствор, содержащий ионы этого металла, концентрация которых составляет 1 моль/литр, называется **стандартным потенциалом**. Значения стандартных потенциалов для различных металлов приводятся в справочниках (см. прил. 2 )

Изменение концентрации ионов металла в растворе приводит к изменению величины электродного потенциала. Зависимость потенциала от концентрации раствора выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C,$$

где  $E$  – равновесный электродный потенциал, В;

$E^0$  – стандартный электродный потенциал, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ );

$T$  – абсолютная температура, К;

$z$  – абсолютная величина заряда иона металла;

$F$  – число Фарадея (96500 Кл);

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

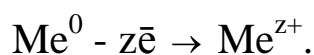
Если в уравнении Нернста заменить величины  $R$  и  $F$  их численными значениями, а натуральный логарифм – десятичным, то для температуры  $25^{\circ}\text{C}$  или  $298\text{K}$  (стандартное значение) оно примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg C.$$

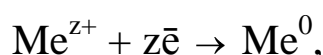
Так как изменение концентрации ионов металла в растворе приводит к относительно небольшому изменению потенциала, при

определении характера протекающей на поверхности электрода реакции в первом приближении можно использовать стандартные значения потенциала.

Электродный потенциал является важной характеристикой металла, определяющей его поведение в различных электрохимических системах. Чем меньше потенциал металла, тем более активным является этот металл, то есть тем легче протекает процесс



Чем больше потенциал, тем легче протекает обратный процесс



то есть тем легче выделить металл из раствора.

## 4.2. Гальванический элемент

Гальванический элемент представляет собой устройство, предназначенное для получения электрического тока за счет протекания химической окислительно-восстановительной реакции. При этом ток возникает при движении электронов от восстановителя к окислителю через внешнюю цепь. Гальванический элемент состоит из двух электродов, то есть двух металлов, погруженных в растворы электролитов. Электролитами обычно являются растворы солей этих металлов. Электролиты разделяются пористой перегородкой, которая не позволяет электролитам перемешиваться, но не препятствует протеканию электрического тока.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница раздела между растворами – двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, состоящего из цинкового и медного электродов, имеет вид:



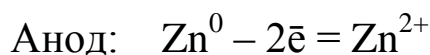
При замыкании внешней цепи в гальваническом элементе электроны будут двигаться от электрода с меньшим значением потенциала к электроду с более высоким потенциалом.

В приведенном примере

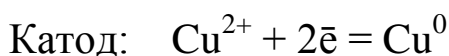
$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76\text{В (см. прил. 2),}$$

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

Значит цинк отдает электроны. На электроде протекает процесс окисления. Электрод является анодом. Можно записать:



Медь принимает электроны. На электроде протекает процесс восстановления. Электрод является катодом. Можно записать:



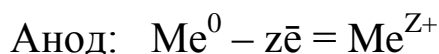
Так как потенциал цинка меньше потенциала меди, в этом гальваническом элементе цинковый электрод имеет знак «минус», медный – «плюс».

Таким образом, в гальваническом элементе электрод с меньшим значением потенциала (более активный металл) является анодом и имеет знак «минус».

### 4.3. Коррозия

Коррозия – это процесс разрушения металла под действием окружающей среды. Чаще всего протекающие при этом процессы имеют электрохимический характер. При электрохимической коррозии на поверхности металла образуются гальванические микроэлементы. Причины их образования многообразны. Это и примеси других металлов, и поры в оксидных пленках, и неоднородность поверхности металла.

**Анодным процессом** при коррозии всегда является процесс окисления (разрушения) металла:



**Катодный процесс** при коррозии в первую очередь зависит от того, в каких условиях протекает коррозия.

При коррозии в **атмосферных условиях** или в нейтральных растворах окислителем обычно является кислород воздуха. В этом

случае говорят о коррозии с кислородной деполяризацией. Катодный процесс имеет вид:

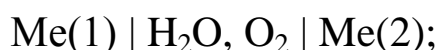


При коррозии в **кислой среде** окислителями могут быть ионы водорода. Протекает коррозия с водородной деполяризацией:



В случае **контакта двух металлов** образуется коррозионный гальванический элемент. При этом скорость коррозии более активного металла (металла, имеющего меньшее значение потенциала) увеличивается. Скорость коррозии менее активного металла уменьшается. В первом приближении можно считать, что происходит коррозия только одного из этих металлов (**более активного**).

Схема образующегося при коррозии гальванического элемента имеет вид в нейтральной среде:



в кислой среде (например, в HCl):



Для защиты металлических изделий от коррозии используют различные способы:

- 1) защитные покрытия (лакокрасочные, химические и гальванические);
- 2) электрохимические методы защиты (протекторная защита, электрозащита);
- 3) изменение состава среды (введение ингибиторов);
- 4) легирование металлов.

## 4.4. Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита.

При проведении электролиза, как правило, используют постоянный ток.

На электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника тока, протекает процесс восстановления. То есть этот электрод является катодом.

На электроде, подключенном к положительному полюсу, протекает процесс окисления. Этот электрод является анодом.

Таким образом, полярность анода и катода в гальваническом элементе и при электролизе различна. Поэтому во избежание ошибки при определении функции электрода следует обращать внимание не на полярность электрода, а на характер протекающего на нем процесса.

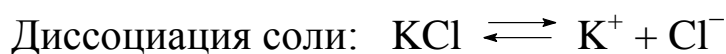
### Электролиз расплавов

Электролиз расплавов технически более сложен, чем электролиз растворов, встречается реже, но протекающие при этом процессы сравнительно простые.

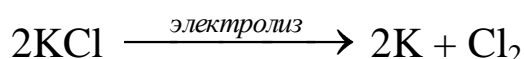
При электролизе расплавов обычно используют инертные электроды. Эти электроды служат только для передачи электронов, а сами в окислительно-восстановительных процессах не участвуют. В качестве материала инертных электродов, используемых при электролизе расплавов, часто используют графит (С).

Таким образом, как в анодном, так и в катодном процессе участвуют только ионы расплавленного вещества.

Например, электролиз расплава хлорида калия (KCl) с использованием графитовых электродов протекает следующим образом:



В результате получаем:



### Электролиз растворов

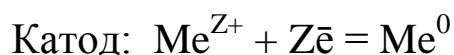
Окислительно-восстановительные процессы, протекающие при электролизе растворов, как правило, являются более сложными по сравнению с процессами, протекающими при электролизе расплавов. В них могут принимать участие не только ионы растворенного вещества, но также молекулы воды и металл электродов.

## Катодный процесс

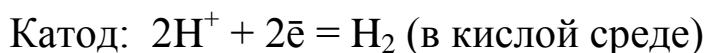
При электролизе водных растворов на катоде может происходить выделение либо металла, либо водорода, либо обоих этих веществ одновременно.

Вид катодного процесса определяется **катионами** растворенного вещества. Чем менее активным является металл, ионы которого присутствуют в растворе, то есть чем больше его потенциал, тем легче он выделяется на катоде.

Если в растворе присутствуют катионы малоактивных металлов и металлов средней активности (марганец и металлы, расположенные в ряду активности справа от него), то на катоде происходит восстановление ионов **металла**.



Если в растворе присутствуют только катионы наиболее активных металлов, расположенных в ряду активности левее марганца, или ионы водорода, то на катоде происходит выделение **водорода**:



или



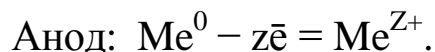
## Анодный процесс

Вид анодного процесса в первую очередь определяется **материалом анода**.

**Инертные** аноды, изготовленные из графита, платины, титана, служат только для подвода тока в зону электролиза. Материал инертных анодов в процессе окисления не участвует.

Аноды, изготовленные из других металлов, называются **активными** или **растворимыми**.

Если при электролизе использованы **растворимые** аноды, то в анодном процессе происходит окисление металла, из которого сделан анод. При этом металл анода в виде ионов переходит в раствор. Анод растворяется.

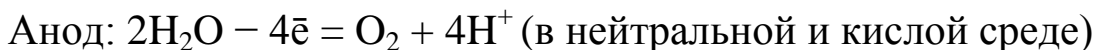


При использовании **инертных** (нерастворимых) анодов (С, Pt, Ti) характер анодного процесса определяется видом анионов, присутствующих в растворе.

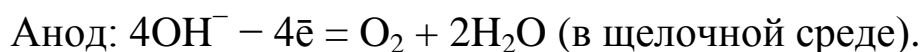
На нерастворимом аноде в первую очередь окисляются анионы, не содержащие кислорода ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ):



Если в растворе таких ионов нет, то на аноде происходит выделение кислорода:



или



#### 4.5. Примеры решения задач по теме «Электрохимия»

**Пример 1.** Составьте схему гальванического элемента, в котором анодом является никель. В качестве катода используйте любой подходящий металл. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде этого элемента. Рассчитайте стандартное значение его ЭДС.

*Решение:*

Потенциал никеля  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}$  (см. прил. 2).

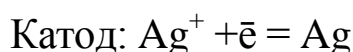
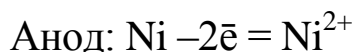
В гальваническом элементе потенциал катода больше, чем потенциал анода. Значит, в качестве катода можно использовать любой элемент, потенциал которого больше чем  $-0,25 \text{ В}$ . Например, серебро ( $E^0 = +0,80 \text{ В}$ ).

Схема гальванического элемента в этом случае будет иметь вид:



При составлении схемы можно использовать любые **растворимые** соли никеля и серебра.

Так как никель является анодом, а серебро – катодом, электродными процессами будут реакции окисления никеля и восстановления серебра:



ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0,80 - (-0,25) = 1,05 \text{ В.}$$

**Пример 2.** Схема гальванического элемента имеет вид:



Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при работе этого элемента. Рассчитайте стандартное значение его ЭДС.

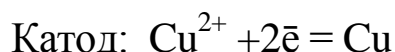
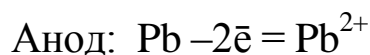
*Решение:*

В прил. 2 находим стандартные значения потенциалов свинца и меди:

$$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В,}$$

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

Так как потенциал меди больше, чем потенциал свинца, в данном гальваническом элементе свинец будет анодом, а медь – катодом. Запишем уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде:



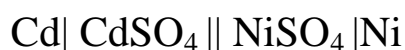
ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,34 - (-0,13) = 0,47 \text{ В.}$$

**Пример 3.** Составьте схему и рассчитайте ЭДС гальванического элемента с электродами из кадмия и никеля, если металлы погружены в 0,01М растворы соответствующих солей. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе этого элемента.

*Решение:*

При составлении схемы можно использовать любые растворимые соли кадмия и никеля, например сульфаты.





Стандартные значения потенциалов кадмия и никеля возьмем из прил. 2:

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В},$$

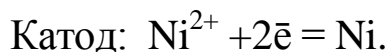
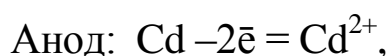
$$E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ В}.$$

Так как концентрация солей, указанная в условии задачи, не соответствует стандартному значению, равному 1 моль/л, для расчета потенциалов электродов используем уравнение Нернста:

$$E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,059}{z} \lg C = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,46 \text{ В},$$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,059}{z} \lg C = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,31 \text{ В}.$$

Так как потенциал кадмия меньше, чем потенциал никеля, в данном гальваническом элементе кадмий будет анодом, а никель – катодом. Можно записать уравнения катодного и анодного процессов:



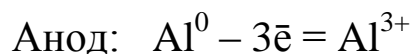
ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,31 - (-0,46) = 0,15 \text{ В}.$$

**Пример 4.** Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих при коррозии алюминия в морской воде.

*Решение:*

Анодным процессом при коррозии всегда является процесс окисления (разрушения) металла. В данном случае корродирует алюминий:



Катодный процесс зависит от того, в каких условиях проходит коррозия. В данном случае коррозия протекает в нейтральной среде. Значит, идет процесс коррозии с кислородной деполяризацией:



**Пример 5.** Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при коррозии изделия из меди с никелевым покрытием в растворе серной кислоты. Составьте схему соответствующего гальванического элемента. Определите характер покрытия (катодное или анодное).

*Решение:*

Анодным процессом при коррозии всегда является процесс окисления металла. В данном случае имеем два металла – медь и никель. Образуется коррозионный гальванический элемент, который можно обозначить схемой

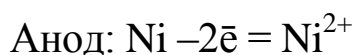


Анодом в любом гальваническом элементе служит более активный металл (металл с меньшим значением потенциала). В прил. 2 находим стандартные значения потенциалов меди и никеля:

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}.$$

Так как потенциал никеля меньше, чем потенциал меди, значит, анодом будет никель. То есть по отношению к меди никелевое покрытие является анодным. В процессе коррозии никелевое покрытие будет разрушаться:



Катодный процесс зависит от того, в каких условиях проходит коррозия. В данном случае коррозия протекает в кислой среде. Значит, идет процесс коррозии с водородной деполяризацией. Процесс коррозии сопровождается выделением водорода:



**Пример 6.** Какой из указанных металлов может служить протектором для защиты стальной конструкции:

кобальт, никель, цинк, серебро?

Составьте схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при коррозии выбранной системы в растворе хлорида кальция. Напишите уравнения реакций, протекающих на катодных и анодных участках.

*Решение:*

Для того чтобы металл выполнял функцию протектора, необходимо, чтобы его потенциал был ниже, чем потенциал защищаемого металла. Так как основным компонентом стали является железо, именно его потенциал будем принимать во внимание при выборе материала протектора.

Из прил. 2, потенциал железа:

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ В.}$$

Потенциалы других металлов:

$$E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ В,}$$

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В,}$$

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

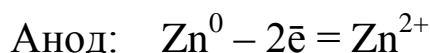
$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = +0,80 \text{ В.}$$

Из указанных металлов потенциал, меньший, чем потенциал железа, имеет только цинк. Значит, только его можно использовать в качестве протектора для защиты стальной конструкции.

При этом в растворе хлорида кальция образуется коррозионный гальванический элемент, схема которого имеет вид:



В этой системе анодом служит металл с меньшей величиной потенциала, то есть цинк. На аноде происходит процесс разрушения металла:



Катодом является железо. В нейтральной среде протекает коррозия с кислородной деполяризацией:



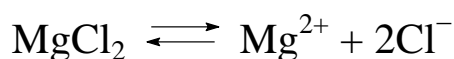
Таким образом, при использовании в качестве материала протектора цинка разрушения железа не происходит.

**Пример 7.** Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе расплава и водного раствора хлорида магния. В качестве материала электродов используйте графит.

*Решение:*

Графитовые электроды относятся к инертным электродам, то есть к таким, которые служат только для подвода тока и не изменяются в процессе электролиза. В окислительно-восстановительных процессах в этом случае могут участвовать только ионы, находящиеся в растворе или расплаве.

Хлорид магния и в расплаве, и в растворе диссоциирует с образованием ионов магния и хлора:



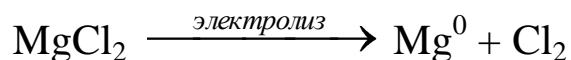
При электролизе расплава на электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника тока, происходит восстановление ионов магния (катодный процесс):



На другом электроде происходит окисление ионов хлора (анодный процесс):



Суммарное уравнение реакции:

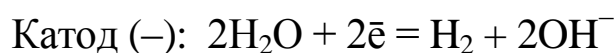


При электролизе раствора кроме ионов растворенного вещества в электродных процессах может принимать участие вода.

На катоде при электролизе водных растворов могут восстанавливаться ионы только тех металлов, потенциал которых больше или равен потенциалу марганца (-1,05В). Стандартный потенциал магния меньше этой величины:

$$E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0) = -2,38 \text{ В (см. прил. 2)}.$$

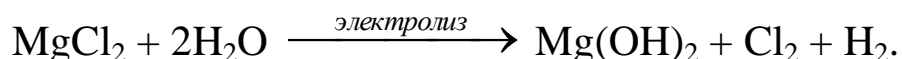
Поэтому на катоде будет восстанавливаться водород, входящий в состав воды:



На нерастворимом графитовом аноде могут окисляться ионы хлора.



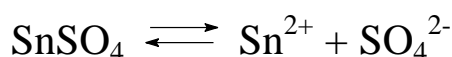
Суммарное уравнение реакции:



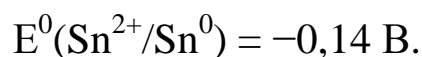
**Пример 8.** Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе раствора сульфата олова (II). При этом в качестве материала катода используйте железо, анода – платину.

*Решение:*

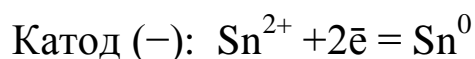
Катодный процесс не зависит от материала катода и определяется только активностью (потенциалом) металла, ионы которого находятся в растворе. Сульфат олова диссоциирует в растворе с образованием ионов олова и сульфат-ионов:



Олово в ряду активности находится справа от марганца, и его потенциал больше, чем потенциал марганца (–1,05 В):



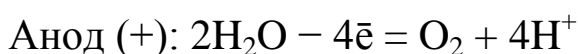
Следовательно, на катоде будет происходить процесс восстановления ионов олова:



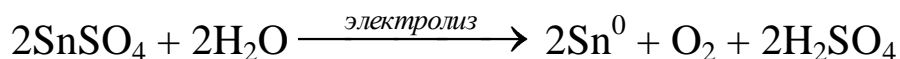
Анодный процесс в первую очередь определяется материалом анода. Платина – инертный материал, не принимающий участия в анодном процессе.

При использовании инертных материалов анодный процесс будет зависеть от природы анионов (отрицательных ионов), присутствующих в растворе. В данном растворе нет анионов, не содержащих кислород ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), которые легко могут окисляться на аноде. Кислородсодержащие анионы, в данном случае  $\text{SO}_4^{2-}$ , в анодных процессах, как правило, не участвуют.

Значит, на аноде будет происходить окисление кислорода, входящего в состав воды:



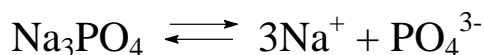
Суммарное уравнение реакции:



**Пример 9.** Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде при электролизе раствора фосфата натрия. При этом в качестве материала катода используйте медь, анода – графит.

*Решение:*

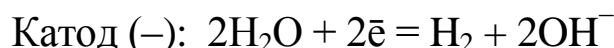
Катодный процесс не зависит от материала катода и определяется только активностью (потенциалом) металла, ионы которого находятся в растворе. Фосфат натрия диссоциирует в растворе с образованием ионов натрия и фосфат-ионов:



На катоде при электролизе водных растворов могут восстанавливаться ионы только тех металлов, потенциал которых больше или равен потенциалу марганца ( $-1,05$  В). Стандартный потенциал натрия меньше этой величины:

$$E^0(\text{Na}^+/\text{Na}^0) = -2,71 \text{ В (см. прил. 2)}.$$

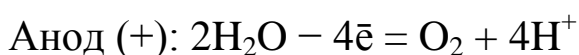
Поэтому на катоде будет восстанавливаться водород, входящий в состав воды:



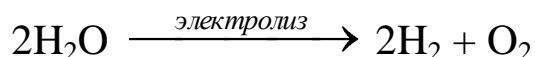
Анодный процесс в первую очередь определяется материалом анода. Графит – инертный материал, не принимающий участия в анодном процессе.

При использовании инертных материалов анодный процесс будет зависеть от природы анионов (отрицательных ионов), присутствующих в растворе. В данном растворе нет анионов, не содержащих кислород ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), которые легко могут окисляться на аноде. Кислородсодержащие анионы, в данном случае  $\text{PO}_4^{3-}$ , в анодных процессах, как правило, не участвуют.

Значит, на аноде будет происходить окисление кислорода, входящего в состав воды:



Как видим, ни в катодном, ни в анодном процессе ионы соли не участвуют, то есть в данном случае происходит только электролиз воды. Суммарное уравнение реакции:

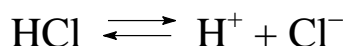


**Пример 10.** Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе раствора соляной кислоты. При этом в качестве материала катода и анода используйте медь.

*Решение:*

Катодный процесс не зависит от материала катода и определяется только природой катионов, имеющих в растворе.

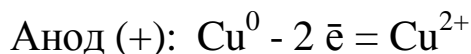
Соляная кислота диссоциирует с образованием катионов водорода и анионов хлора:



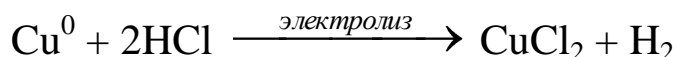
В общем случае на катоде возможно восстановление или ионов металла, или ионов водорода. В данном случае в растворе нет никаких ионов металла. Поэтому единственно возможным процессом является восстановление ионов водорода:



Анодный процесс в первую очередь определяется материалом анода. Медь не относится к инертным металлам. Медный анод – растворимый анод. Поэтому, независимо от природы анионов, имеющих в растворе, на аноде будет происходить растворение металла, из которого сделан анод (то есть меди):



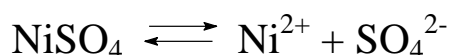
Суммарное уравнение реакции:



**Пример 11.** Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе раствора сульфата никеля. При этом в качестве материала катода используйте медь, анода – никель.

*Решение:*

Катодный процесс не зависит от материала катода и определяется только активностью (потенциалом) металла, ионы которого находятся в растворе. Сульфат никеля диссоциирует в растворе с образованием ионов никеля и сульфат-ионов:



Никель в ряду активности находится справа от марганца и его потенциал больше, чем потенциал марганца ( $-1,05 \text{ В}$ ):

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,25 \text{ В (см. прил. 2)}.$$

Значит, на катоде будет происходить процесс восстановления ионов никеля:



Анодный процесс в первую очередь определяется материалом анода. Никель не относится к инертным металлам. Никелевый анод – растворимый анод. Поэтому, независимо от природы анионов, имеющих в растворе, на аноде будет происходить растворение металла, из которого сделан анод (то есть никеля).



Как видим, на аноде никель переходит в раствор, а на катоде – выделяется из раствора. При этом изменения состава раствора не происходит. Процессы такого рода часто используют при нанесении различных гальванических покрытий.



Приложение 1

**Стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{298}^0$   
и энтропии  $S_{298}^0$  некоторых веществ**

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Азот	$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	191,5
	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$	82,0	219,9
	$\text{NO}_{(\text{г})}$	90,3	210,6
	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	9,6	303,8
	$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,0	240,2
	$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{к})}$	-42,7	178,0
	$\text{HNO}_3$	-174,1	156,6
	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-46,2	192,6
	$\text{HCN}_{(\text{г})}$	135,0	113,1
	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	-314,2	95,8
	$\text{NH}_4\text{NO}_3_{(\text{к})}$	-365,4	152,0
Алюминий	$\text{Al}_{(\text{к})}$	0	28,4
	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{к})}$	-1676,0	50,9
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{(\text{к})}$	-3442,0	239,2
	$\text{AlCl}_3_{(\text{к})}$	-1510,0	66,5
Барий	$\text{Ba}_{(\text{к})}$	0	67,0
	$\text{BaCO}_3_{(\text{к})}$	-1219,0	112,0
	$\text{BaO}_{(\text{к})}$	-558,1	70,3
	$\text{Ba}(\text{OH})_2_{(\text{к})}$	-950,0	124,0

Продолжение прил. 1

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Бериллий	$\text{Be}_{(\text{к})}$	0	9,5
	$\text{BeO}_{(\text{к})}$	-598,0	14,1
	$\text{BeCO}_3_{(\text{к})}$	-982,0	
Бор	$\text{B}_2\text{O}_3_{(\text{к})}$	-1254,0	80,8
	$\text{B}_2\text{H}_6_{(\text{г})}$	38,5	232,0
Бром	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	0	152,2
	$\text{HBr}_{(\text{г})}$	-36,3	198,6
Водород	$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,5
	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,8	188,7
	$\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{ж})}$	-187,8	109,5
Железо	$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0	27,2
	$\text{FeO}_{(\text{к})}$	-264,8	60,8
	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{к})}$	-1117,1	146,2
	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{к})}$	-822,2	87,4
	$\text{FeS}_2_{(\text{к})}$	-163,2	52,9
Йод	$\text{I}_{2(\text{к})}$	0	116,2
	$\text{I}_{2(\text{г})}$	62,2	260,6
	$\text{HI}_{(\text{г})}$	26,6	206,5
Калий	$\text{KCl}_{(\text{к})}$	-435,9	82,6
	$\text{KClO}_3_{(\text{к})}$	-391,2	143,0
Кадмий	$\text{Cd}_{(\text{к})}$	0	51,8
	$\text{CdCl}_2_{(\text{к})}$	-390,8	115,3

Продолжение прил. 1

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Кальций	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{к})}$	-986,6	76,1
	$\text{CaCO}_{3(\text{к})}$	-1207,0	88,7
	$\text{CaO}_{(\text{к})}$	-635,5	39,7
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{к})}$	-4138,0	236,0
Кислород	$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0
	$\text{O}_{3(\text{г})}$	142,3	238,8
Кобальт	$\text{CoCl}_{2(\text{к})}$	-325,5	106,3
Кремний	$\text{Si}_{(\text{к})}$	0	18,8
	$\text{SiO}_{2(\text{к})}$	-910,9	41,8
Литий	$\text{Li}_{(\text{к})}$	0	29,1
	$\text{LiCl}_{(\text{к})}$	-408,3	59,3
Магний	$\text{Mg}_{(\text{к})}$	0	32,7
	$\text{MgCO}_{3(\text{к})}$	-1113,0	65,7
	$\text{MgO}_{(\text{к})}$	-601,8	26,9
	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	-2612,3	453,1
Медь	$\text{CuO}_{(\text{к})}$	-162,0	42,6
Мышьяк	$\text{As}_{(\text{к})}$	0	36,6
	$\text{AsCl}_3(\text{г})$	-299,2	327,2
Натрий	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$	-1131,0	136,4
	$\text{NaHCO}_{3(\text{к})}$	-947,7	102,0
	$\text{NaNO}_3(\text{к})$	-466,7	116,0
	$\text{NaNO}_2(\text{к})$	-359,0	106,0
	$\text{NaCl}_{(\text{к})}$	-411,1	72,1
	$\text{NaI}_{(\text{к})}$	-287,9	98,5

Продолжение прил. 1

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Никель	$\text{NiO}_{(\text{к})}$	-239,7	38,0
Олово	$\text{Sn}_{(\text{к})}$	0	51,5
	$\text{SnO}_{2(\text{к})}$	-286,0	56,5
Олово	$\text{SnO}_{(\text{к})}$	-580,8	52,3
Платина	$\text{Pt}_{(\text{к})}$	0	41,5
	$\text{PtCl}_{2(\text{к})}$	-106,7	219,6
	$\text{PtCl}_{4(\text{к})}$	-229,3	267,9
Свинец	$\text{Pb}_{(\text{к})}$	0	64,8
	$\text{PbO}_{(\text{к})}$	-219,3	66,1
	$\text{PbO}_{2(\text{к})}$	-276,6	74,5
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$	-451,7	217,9
	$\text{PbCO}_3_{(\text{к})}$	-700,0	131,0
Серебро	$\text{Ag}_{(\text{к})}$	0	42,6
	$\text{AgCl}_{(\text{к})}$	-127,1	96,1
	$\text{AgNO}_3_{(\text{к})}$	-124,5	140,9
Сера	$\text{S}_{(\text{ромб})}$	0	31,9
	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,9	248,1
	$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,8	256,7
	$\text{SO}_{3(\text{ж})}$	-439,0	122,0
	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-21,0	205,7
	$\text{CS}_2_{(\text{ж})}$	88,7	151,0

Продолжение прил. 1

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Углерод	$C_{(\text{алмаз})}$	-1,8	2,4
	$C_{(\text{графит})}$	0	5,7
	$CO_{(\text{г})}$	-110,5	197,5
	$CO_{2(\text{г})}$	-393,5	213,7
	$CS_{2(\text{ж})}$	88,7	151,0
	$CCl_{4(\text{ж})}$	-135,4	214,4
Углерод	$CH_{4(\text{г})}$	-74,9	186,2
	$C_2H_{2(\text{г})}$	226,8	200,8
	$C_2H_{4(\text{г})}$	52,3	219,4
	$C_2H_{6(\text{г})}$	-89,7	219,4
	$C_6H_{6(\text{ж})}$	82,9	269,2
	$CH_3OH_{(\text{г})}$	-201,2	
	$CH_3OH_{(\text{ж})}$	-238,6	126,8
	$C_2H_5OH_{(\text{г})}$	-235,3	
	$C_2H_5OH_{(\text{ж})}$	-277,6	160,6
Фосфор	$PH_{3(\text{г})}$	5,4	210,2
	$P_2O_{5(\text{к})}$	-1492,0	114,5
	$PCl_{5(\text{г})}$	-369,5	362,9
	$PCl_{3(\text{г})}$	-277,0	311,7

## Окончание прил. 1

Элемент	Вещество	$\Delta H_{298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Хлор	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	222,9
	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,3	186,8
Хром	$\text{Cr}_{(\text{к})}$	0	222,9
	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-1440,6	81,2
Цинк	$\text{Zn}_{(\text{к})}$	0	41,6
	$\text{ZnO}_{(\text{к})}$	-350,6	43,6
	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-645,4	77,0
	$\text{ZnCl}_{2(\text{к})}$	-415,1	111,5

**Стандартные электродные потенциалы ( $E^0$ )  
некоторых металлов**

Металл	Электродный процесс	$E^0, \text{В}$
К	$\text{K} - e \rightleftharpoons \text{K}^+$	-2,92
Ba	$\text{Ba} - 2e \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$	-2,90
Ca	$\text{Ca} - 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	-2,84
Na	$\text{Na} - 2e \rightleftharpoons \text{Na}^+$	-2,71
Mg	$\text{Mg} - 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	-2,38
Al	$\text{Al} - 3e \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$	-1,66
Mn	$\text{Mn} - 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	-1,05
Zn	$\text{Zn} - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	-0,76
Cr	$\text{Cr} - 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	-0,74
Fe	$\text{Fe} - 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0,44
Cd	$\text{Cd} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$	-0,40
Co	$\text{Co} - 2e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	-0,28
Ni	$\text{Ni} - 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	-0,25
Sn	$\text{Sn} - 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,14
Pb	$\text{Pb} - 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	-0,13
H	$\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	0,00
Cu	$\text{Cu} - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	+0,34
Hg	$\text{Hg} - 2e \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$	+0,79
Ag	$\text{Ag} - 1e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+0,80

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Концентрация растворов.....	3
1.1. Способы выражения концентрации растворов.....	3
1.2. Примеры решения задач по теме «Концентрация растворов».....	6
2. Химическая термодинамика.....	15
2.1. Энтальпия. Тепловой эффект химической реакции.....	15
2.2. Энтропия. Энергия Гиббса. Направление протекания реакции...	16
2.3. Примеры решения задач по теме «Химическая термодинамика».	18
3. Растворы неэлектролитов и электролитов.....	23
3.1. Замерзание и кипение растворов.....	23
3.2. Осмотическое давление.....	24
3.3. Водородный показатель (рН).....	25
3.4. Примеры решения задач по теме «Растворы неэлектролитов и электролитов».....	26
4. Электрохимия.....	32
4.1. Электродный потенциал.....	32
4.2. Гальванический элемент.....	34
4.3. Коррозия.....	35
4.4. Электролиз.....	36
4.5. Примеры решения задач по теме «Электрохимия».....	39
Приложение 1.....	49
Приложение 2.....	55