

Термодинамика: спонтаност на процесите, ентропија и слободна енергија

ТЕРМОДИНАМИКАТА ЈА ПРОУЧУВА ВРСКАТА помеѓу топлината и работата. Во Глава 6 се фокусиравме на термохемијата, односно на промените на енталпијата (топлината) на хемиските реакции; термохемијата е област од термодинамиката. Во главите што следуваат ќе бидат проучени топлинските ефекти поврзани со други феномени, како што се фазните промени и формирањето раствори.

Во оваа глава ќе обработиме три основни концепти:

- Со поимот *спонтаност* се означува самостојно (без надворешна помош) одвивање на некој процес.
- Ентропија е мерка за тоа како енергијата се распределува помеѓу атомите или молекулите во одреден систем.
- Слободна енергија е термодинамичка функција, која ги поврзува енталпијата и ентропијата со спонтаноста на процесот.

Но можеби најважно од сè е врска помеѓу промената на слободната енергија и константата на рамнотежа. Ова овозможува пресметување на константите на рамнотежа од зададени тебеларни вредности за промената на слободната енергија.

17.1 Зошто е важно да се изучува термодинамиката?

Вистинското знаење е од огромна полза. Со познавањето на термодинамиката и со неколку едноставни пресметки, научниците и инженерите можат да заштедат многу време, пари и фрустрации при реализацијата на нови проекти. Да се потсетиме на изјавата на Ле Шателје за важноста од разбирањето на хемиската рамнотежа, што претставува клучен концепт на термодинамиката (страница 590).

◀ Спонтаноста - способност за самостојно одвивање на некоја реакција - може да има многу пожелни ефекти. На пример, со спонтаната реакција во која од гасовите азот и водород се добива амонијак, се добива голем дел од вештачкото ѓубриво што се користи насекаде во светот. Од друга страна, спонтаните реакции може да имаат катастрофални последици. Околу 4.000 луѓе морало да бидат евакуирани од Гринвуд Спрингс, Колорадо, во јуни 2002 година, поради пожарите на околните ридови. Пожарот бил предизвикан со одвивање на една спонтанa реакција - горење на подземен јаглен, кое се одвивало со години.

СОДРЖИНА

- 17.1 Зошто е важно да се изучува термодинамиката
- 17.2 Спонтана промена
- 17.3 Концепт за ентропија
- 17.4 Слободна енергија и промени на слободната енергија
- 17.5 Стандардна промена на слободната енергија
- 17.6 Промени на слободната енергија и рамнотежа
- 17.7 Температурна зависност на ΔG° и K_{eq}

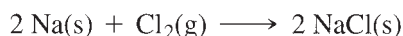
Практичната важност на термодинамиката била потенцирана уште во почетокот на дваесеттиот век од двајца американски хемичари, Г. Н. Луис (G. N. Lewis) и Мерл Рандал (Merle Randall), коишто напишаа во нивниот извонреден учебник*

„На хемичарот којшто произведува одредени сујстијанции термодинамиката му дава информации за приносот што може да се очекува, за методите со кои ќе се избегнат несаканите сујстијанции, за оптималниот интервал на температури и притисоци, за правилниот избор на растворувачи...“

Тие со сигурност предвидоа дека „најголемиот развој на применетата термодинамика треба да следува“. Денес, дури и Луис и Рендл би биле изненадени од тоа колку широко се применува термодинамиката. Во нашето проучување ќе видиме дека термодинамиката може да се применува дури и на особено сложени системи како што се живите организми, а не само на реакции во хемиски сад, батерии и печки за експлозивни реакции.

17.2 Спонтанa промена

Од искуството знаеме дека некои процеси се одвиваат сами од себе, без потреба од нечие дејствување. Мразот се топи во чаша со леден чај на собна температура. Челичен клинец 'рѓосува во контакт со кислород и водната пара во воздухот. Метален натриум и гасовит хлор реагираат бурно кога ќе дојдат во контакт (слика 9.3):



Сите овие се примери за спонтани процеси. **Спонтан процес** е оној којшто самостојно се одвива во одреден систем; не е потребно какво било дејство однадвор врз системот за одвивање на процесот.

Покрај ова, добро е познато дека некои други процеси не се спонтани; тие не се одвиваат самостојно. Водата не мрзне на собна температура. Железниот оксид на 'рѓосаниот клинец не се претвора спонтано во железо и кислород. Цврстиот натриумхлорид не се разложува на метален натриум и гасовит хлор. **Процес што не е спонтан** не се одвива сам од себе во одреден систем. Овие сознанија можат да се сумираат во една реченица.

Ако процесот е спонтан, обратниот процес не е спонтан, при што важи и обратното.

Некои неспонтани процеси не се воопшто можни. На пример, не е можно да се замрзне течната вода при атмосферски притисок и константна температура од 25 °C. Некои неспонтани процеси можно е да се одвиваат, но за тоа е неопходно одредено дејство од надвор врз системот. На пример, натриумхлорид може да се претвори во метален натриум и гасови хлор само со пропуштање електрична струја низ стопен NaCl, односно со процесот наречен електролиза. Континуираното течење на електрична струја предизвикува одвивање на неспонтаните процеси.

Поимот „спонтан“ не нуди никакви информации за брзината на процесот. Спонтаната реакција помеѓу натриум и хлор е екстремно брза; спонтаното 'рѓосување на железото е многу побавно. Ако помешаме гасовит H₂ и O₂ на собна температура, не гледаме дека доаѓа до хемиска реакција. Сепак, термодинамичките критериуми ни укажуваат дека реакцијата треба да биде спонтанa. Според ова, термодинамиката може да одговори дали процесот е *можен*, но само кинетиката (глава 13) може да ни каже *колку брзо* се одвива процесот. Хемиската кинетика диктира реакцијата помеѓу H₂ и O₂ да биде екстремно бавна при собна температура, поради високата активациона енергија. При покачена температура термодинамиката повторно укажува дека реакцијата е спонтанa, а хемиската кинетика предвидува дека реакцијата ќе биде брза. Во согласност со овие предвидувања, при покачена температура кислородот и водородот реагираа со експлозивна брзина.

- Термодинамиката ја определува рамнотежната *состојба* на системот. Ние ја користиме термодинамиката за да ја определиме односот на продукти и реактанти присутни во рамнотежа. Дали директната реакција практично се одвива целосно? Дали се одвива само во многу мал степен? Дали постои некоја интермедиерна урамнотеженост помеѓу продуктите и реактантите?



▲ Две значења на зборот „спонтан“

При „спонтаното согорување“ некој запалив материјал наеднаш се запалува во, како што е случајот со ненадејното избувнување пожар при транспортот на гумени нараквици во Бруклин, во Дворот на морнарицата во 1995 година. Во обичниот говор велиме дека согорувањето е спонтано, бидејќи тоа се случува наеднаш, само од себе, без претходно загревање. Во строга научна смисла, спонтанa е онаа реакција што има природна тенденција да се случи. Но кога велиме дека реакцијата е спонтанa, ништо не кажуваме за тоа дали реакцијата навистина ќе се случи, или ќе се случи но ќе се одвива бескрајно бавно.



Анимација за азоттријодид

* G.N.Lewis и M.Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill, 1923.

- Кинетиката го определува *идејно* по кој се доаѓа до рамнотежа. Високата активациона енергија може да ја блокира реакцијата иако е таа термодинамички можна. Реакциите на согорување се термодинамички можни, но за среќа по животот на Земјата, поголемиот дел од нив има висока енергија на активација. Ако не беше така, поголем дел органски материи на Земјата брзо ќе согореа при контакт со кислород во атмосферата. Според ова, и термодинамиката и кинетиката се важни за да се одговори на прашањето дали една реакција ќе се одвива.

Иако сме во самиот почеток од нашата дискусија, преку примерот 17.1 покажуваме како може да откриеме дали еден процес е спонтан. Но постојат многу други процесите за кои оваа фаза од нашата дискусија не можеме да бидеме сигурни за нивната спонтаност.

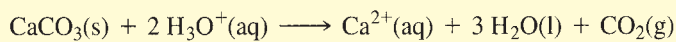
ПРИМЕР 17.1

Дискутирај дали секој од следниве процеси е спонтан или не е спонтан. Определи ги случаите каде што не може со сигурност да се даде определен одговор.

- (а) Дејството на киселината што се користи за чистење во тоалетите, HCl(aq) , врз талогот од бигор, $\text{CaCO}_3(\text{s})$.
- (б) Вриење вода при атмосферски притисок и температура од 65°C .
- (в) Реакцијата помеѓу $\text{N}_2(\text{g})$ и $\text{O}_2(\text{g})$ и формирање NO(g) при собна температура.
- (г) Топење на коцка мраз.

РЕШЕНИЕ

- (а) При додавањето киселина се слуша шумолење - издвојување на гас; тоа укажува дека се случува реакција без наше дополнително дејство. Вкупната јонска реакција е



Реакцијата е *спонтанна*.

- (б) Знаеме дека стандардната точка на вриење на некоја течност е температурата при која притисокот на парите на течноста е 1 atm. За водата таа температура е 100°C . Според ова, вриењето на водата при 65°C и 1 atm *не е спонтанно* и е невозможно.
- (в) Азотот и кислородот се наоѓаат заедно во воздухот, при што не постојат докази дека тие реагираат формирајќи отровен NO на собна температура. Според ова, се чини дека реакцијата на формирање NO(g) не е спонтанa. Но ова може да биде пример за спонтанa реакција, која се одвива екстремно бавно, како што е случајот со добивањето на H_2O од H_2 и O_2 . Потребни ни се дополнителни критериуми за да го одговориме прашањето за спонтаноста на реакцијата.

ВЕЖБА 17.1А

Одговори дали секој од следниве процеси е спонтан или не е спонтан. Коментирај ги случаите каде што не може да се даде недвосмислен одговор.

- (а) Распаѓање парче дрво закопано во земја.
- (б) Формирање натриум, Na(s) , и хлор, $\text{Cl}_2(\text{g})$, при интензивно мешање раствор од натриумхлорид, NaCl(aq) .
- (в) Јонизација на хлороводород кога HCl(g) се растворува во течна вода.

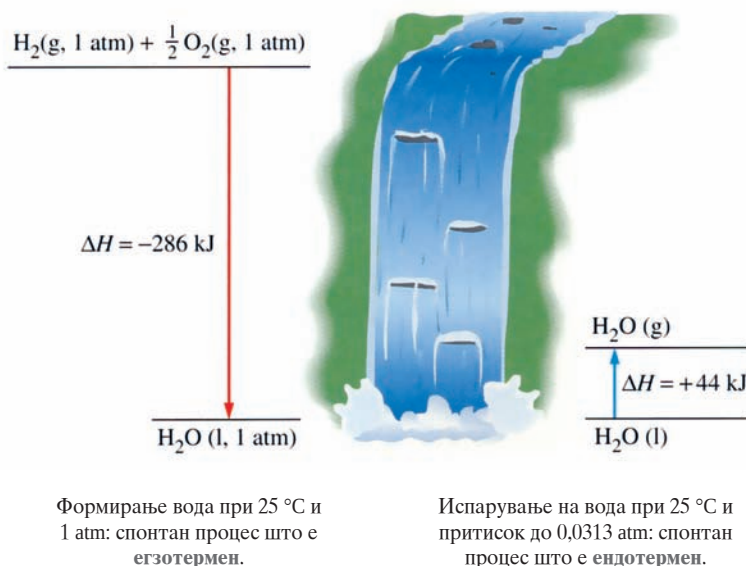
ВЕЖБА 17.1Б

Одговори дали секој од следниве процеси е спонтан или не е спонтан. Коментирај ги случаите каде што не може да се даде недвосмислен одговор.

- (а) Растворжање на 1,00 mL течен етанол во 100 mL течна вода.
- (б) Добивање негасена вар, CaO(s) и гасовит јаглероддиоксид од варовник, $\text{CaCO}_3(\text{s})$, при притисок од 1 atm и температура од 600°C .
- (в) Кондензација на $\text{CO}_2(\text{g})$ до $\text{CO}_2(\text{s})$ при притисок од 0,50 atm.
- (г) Издвојување на $\text{H}_2(\text{g})$ од 1 M HCl со дејство на Cu(s) при 1 atm.

► **СЛИКА 17.1** Насока на намалување на енергијата: Дали е тоа критериум за спонтан промена?

Во водопадите водата спонтано тече надолу, кон состојба каде што потенцијалната енергија е помала. Дијаграмот за промена на енталпијата за реакцијата помеѓу H_2 и O_2 и формирање на H_2O покажува намалување на енталпијата за оваа спонтан реакција при 25°C и 1 atm . Оттука, ова е аналогно со течењето на водата во водопадите. Дијаграмот за промена на енталпијата за процесот на испарување на водата при рамнотежен парен притисок и 25°C покажува дека енталпијата *расіе* за овој процес, којшто исто така е *спонтан*. Според ова, во овој случај не постои аналогија со водопадите.



Нерешените случаи во примерот 17.1 покажуваат дека е добро да се имаат критериуми што ќе ни помогнат при определувањето на спонтаноста на процесите. При ова може да ни помогне животното искуство. Знаеш дека доколку го оставиш автомобилот во неутрална брзина, а при тоа да не ја активираш рачната кочница, колата сам од себе ќе тргне на удолница. Во водните текови, исто така, знаеш дека водата тече надолу. Веројатно знаеш зошто се случуваат овие работи: ако не постои некоја контрасила, силата на гравитацијата ги влече предметите кон центарот на Земјата, односно во насока на *намалување* на потенцијалната енергија.

По слична логика, првите хемичари предложиле дека спонтани процеси се оние што одат во насока на намалување на енергијата. Во главата 6 ја дефиниравме внатрешната енергија, U , како вкупна енергија што ја содржи системот, и ΔU , како промена на внатрешната енергија при одвивање на некој процес, како што е на пример, хемиската реакција. Бидејќи многу хемиски реакции се одвиваат во отворени садови, погодно е да се користи физичката величина наречена *енталпија*, H , која е во директна врска со енергијата. Промената на енталпијата, ΔH , е еднаква со топлината на реакцијата, q_p , односно со количеството топлина што го прима или го оддава системот во кој се одвива хемиска реакција, а при тоа притисокот во системот е константен.

Сликата 17.1 споредува еден спонтан механички процес - течење на водата - со два хемиски процеси. Спонтаното течење на водата во водопадите се одвива во насока на намалување на висината на која се наоѓа водата, односно намалување на потенцијалната енергија. Внатрешната енергија на еден хемиски систем е аналогна на потенцијалната енергија на еден механички систем. Но, наместо внатрешна енергија, погодно е да ја користиме величината енталпија, H , која ни е веќе позната. По аналогија на водопадите, може да очекуваме дека спонтан реакција е онаа при која се намалува енталпијата. Да се потсетиме од главата 6 дека реакција со $\Delta H < 0$ е егзотермна. Оттука, може да очекуваме дека реакција во која расте енталпијата не би била спонтан. Исто така, да се потсетиме дека реакции со $\Delta H > 0$ се ендотермни. Сликата 17.1 покажува дека реакцијата на формирање $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ од $\text{H}_2(\text{g})$ и $\text{O}_2(\text{g})$ е егзотермна и спонтан. Исто така знаеме дека испарувањето на водата при 25°C е спонтано сè до постигнување парен притисок од $23,8\text{ mmHg}$ ($0,0313\text{ atm}$). Но овој процес е ендотермен.

Логиката дека егзотермните реакции се спонтани, а ендотермните не се спонтани може да се примени во многу случаи. Но како што е веќе покажано со примерот на испарување на водата, промената на енталпијата не е доволен критериум за определување на спонтаноста на процесите. Мора да се разгледаат и други фактори.

17.3 Концепт за ентропија

Да разгледаме еден резервоар за пропан поврзан со уредот за подготвување скара. Вентилот за гас е отворен и гасот од резервоарот тече кон горилникот, каде што се меша со воздухот и може да биде запален. Очигледно е дека постои некоја движечка сила за одвивање на овој процес. Притисокот на пропанот е значително повисок од атмосферскиот

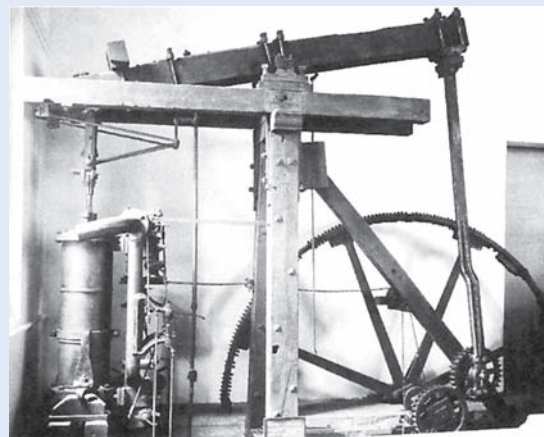


Потекло на термодинамиката

Англискиот пронаоѓач Томас Њукомен (Thomas Newcomen) (1663-1729) ја развил првата парна машина околу 1711 год. Машината на Њукомен ја испушта пареата во атмосферата и е доста неефикасна. Но била многу успешно користена за испумпување вода од јагленокопите. Во 1763 година, Џејмс Ват (James Watt) (1736-1819) бил испратен да ја поправи машината на Њукомен. При тоа, Ват открил дека може да ја подобри ефикасноста на машината со кондензирање на искористената пареа во кондензатор, надвор од главниот цилиндар, и да ја врати кондензираната пареа назад во парниот генератор што ја движи машината. Иако ефикасноста сè уште била мала, парната машина на Ват била многу популарна, зашто нејзината моќност била четири пати поголема од Њукоменовата машина.

Никола Леонард Седи Карно (Nicolas Leonard Sadi Carnot) (1796-1832), француски физичар, воен инженер и висок државен службеник, се обидел да докаже како машината на Ват може да биде подобрена на теоретско ниво. Во 1824 година, Карно го објаснил неговиот концепт претпоставувајќи идеална машина, наречена Карнова машина, во која топлинската енергија е искористена до максимум. Тој покажал дека топлината не може да се пренесува од поладно кон потопло тело, и дека ефикасноста на машината зависи од температурата на пареата и од температурата на кондензаторот.

Откритијата на Карно подоцна станале основа за откривањето на вториот закон на термодинамиката.



▲ Првата парна машина на Ват, прикажана во музејот на науките во Лондон, Англија.

притисок, па оттука пропанот излегува од резервоарот. Сега, ајде да го разгледаме замислениот експеримент прикажан на сликата 17.2а, каде што молекулите на пропан се во левиот балон при притисок од 1 atm, а молекулите на кислород се во десниот балон при идентичен притисок од 1 ат. Да претпоставиме дека чепот помеѓу двата балони е отворен. Што ќе се случи? Иако не постои разлика во притисоките, двата гаса ќе почнат спонтано да се мешаат и набргу ќе се воспостави состојба како онаа прикажана на сликата 17.2б. Ние не би можеле да очекуваме дека двата гаса ќе се раздвојат спонтано и повторно ќе ја воспостават состојбата прикажана на сликата 17.2а. Обратниот процес не е спонтан, што значи дека процесот на мешање на двата гаса е спонтан процес.

Сосема е јасно дека процесот на мешање на гасовите не е ниту егзотермен, ниту значително ендотермен. При условите опишани на сликата, пропанот, кислородот и гасната смесата се однесуваат практично како идеални гасови, при што интермолекуларните сили се практично занемарливи. Очигледно е дека постои некој друг фактор што овозможува одвивање на овој процес.

Тој друг фактор е термодинамичката величина наречена *енџироија*; таа има математичка природа и тешко е да се создаде едноставна физичка слика за неа; но можеби мал историјат за неа ќе помогне во разбирањето. Концептот за ентропија бил развиен од Седи Карно (Sadi Carnot) во текот на дваесеттите години на деветнаесеттиот век, со воведување математичка равенка за пресметување на максималната ефикасност на топлинската машина (на пример, парната машина). Во овој историски поглед врз ентропијата, структурата на материјата на микроскопско ниво не игра никаква улога. Интерпретацијата на ентропијата на молекуларно ниво била направена неколку декади подоцна од Лудвиг Болцман (Ludwig Boltzmann).

Според Болцман, при мешањето на идеалните гасови, *вкупната енергија* на системот останува непроменета. Но со мешањето се зголемува бројот на можности за *распределба* на



Анимација за мешање на гасовите



◀ СЛИКА 17.2 Спонтано мешање гасови

(а) Пропан и кислород во колби поврзани со заедничка славина.
(б) Истите два гаса прикажани кога славината е отворена. Молекулите на гасовите спонтано се мешаат.

енергијата во рамките на системот. Пораст на ентропијата значи распределба на енергијата во системот преку голем број можни енергетски нивоа. На пример, при мешањето на гасовите на сликата 17.2, зголемувањето на расположливиот волумен за молекулите значи постоење на голем број енергетски нивоа (голем број можности) преку кои може да биде распределена вкупната енергија на системот, што предизвикува пораст на ентропијата. За жал, не е можно да се создаде физичка слика за оваа распределба, или за ширење на енергијата во рамките на системот. Од друга страна, постојат некои очигледни ситуации што укажуваат на промена на ентропијата, коишто ќе бидат наскоро разгледани (страница 719).

Уште од времето на Болцман, научниците забележале дека распределбата на енергијата во системот и зголемувањето на ентропијата се поврзани со поголемо ниво на физички неред, поголема расеаност, на микроскопско ниво. На пример, можноста за распределба на енергијата во системот, како и степенот на неред, се зголемуваат кога молекулите се порасеани, кога има можност за поголем вид внатрешни различни движења, кога има можност за дисоцијација во помали молекули или на одделни атоми итн. Физичката претстава за ентропијата добиена преку степенот на неред е доста груба, но понекогаш е корисна за прикажување на промената на ентропијата. Но да запомниме, иако порастот на неред во системот може да е проследен со пораст на ентропијата, сепак, вистинското значење на ентропијата е поврзано со бројот на расположливи енергетски нивоа и со можноста тие да бидат искористени за распределба на енергијата во системот.

Во овој момент може да заклучиме дека има две природни тенденции што ги овозможуваат спонтаните процеси: тенденцијата на системот да постигне пониска енергија и тенденцијата енергијата на системот да биде распределена во поголем број енергетски нивоа. Според ова, при процената дали промената ќе биде спонтанa, треба да одговориме на две прашања:

- Дали енталпијата на системот расте или опаѓа, и во колкава мера?
- Дали ентропијата на системот расте или опаѓа, и во колкава мера?

Кога во еден процес опаѓа енергијата и расте ентропијата, лесно може да се предвиди дека процесот е спонтан. Да го разгледаме претворањето на озон (O_3) во обичен кислород (O_2):



Реакцијата е егзотермна, овозможувајќи реакцијата да оди надесно. Исто така расте и ентропијата со одвивање на реакцијата кон десната страна. Систем од 6 кислородни атоми организирани во три молекули O_2 , има поголем број расположливи енергетски нивоа преку кои може да се распредели енергијата, отколку системот од 6 атоми организирани во две O_3 молекули. Според тоа, предвидуваме дека одвивањето на реакцијата кон десната страна е спонтан процес.

Во некои случаи промената само на енталпијата, или, пак, промената само на ентропијата е незначителна, па вториот фактор станува одлучувачки. Како пример може да послужи

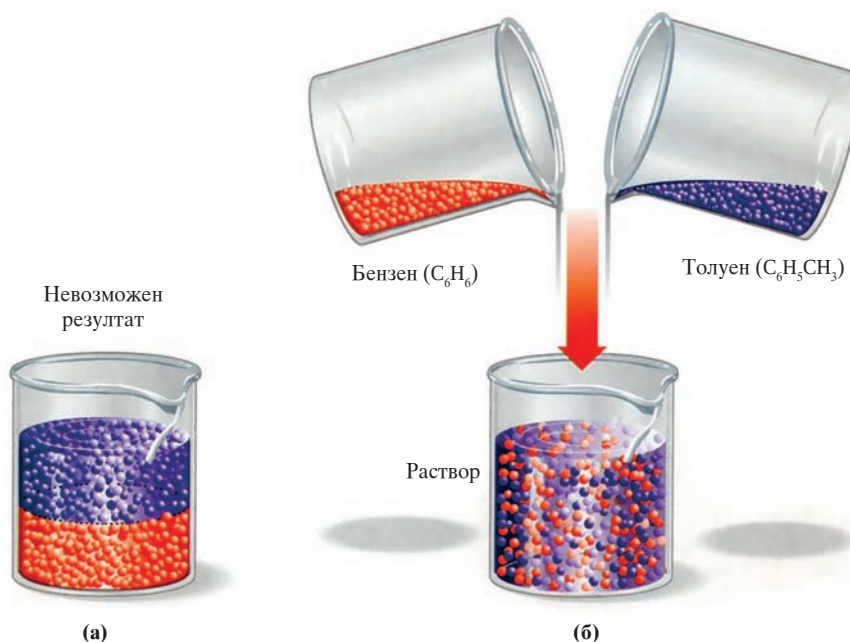


Активност поврзана со термодинамика на растворање

► Слика 17.3 Формирање идеален раствор

(а) Смеса од бензен и толуен во која различните молекули остануваат раздвоени е невозможна. (б) Формирањето на растворите е диктирано од промената на ентропијата.

ПРАШАЊЕ: Кои две течности би дале резултат што е опишан како невозможен за бензен и толуен.



формирањето идеален раствор од бензен и толуен, прикажан на сликата 17.3. Промената на енталпијата е $\Delta H \approx 0$, бидејќи не се одвива никаква хемиска реакција, и меѓумолекуларните сили во растворот се еднакви со оние во првобитните течности. Бидејќи промената на енталпијата е незначителна, промената на ентропијата ја определува насоката на спонтаниот процес. Во услови прикажани на сликата 17.3а, кога двата вида молекули се раздвоени, постојат помал број енергетски нивоа за распределба на енергијата на системот, отколку кога е растворот што е прикажан на сликата 17.3б. Мешањето на течностите и формирањето раствор се спонтани, слично како претходно разгледаното мешање на идеалните гасови.

Но во многу случаи двата фактори влијаат спротивно еден на друг. Односно, и енталпијата и ентропијата може да опаѓаат, или заедно да се зголемуваат. Во такви случаи треба да определиме кој фактор навладува.

Ентропија

Досега го разгледавме општиот концепт за ентропијата, но сега да се задржиме малку подетално на него. Најпрво да повториме, **ентропија (S)** е термодинамичко својство поврзано со начинот на кој енергијата на системот е распределена во енергетските нивоа што се на располагање во системот:

Колку штио е поголем бројот на конфигурации на микроскопските честички (атоми, јони, молекули) штио овозможуваат поголем број различни енергетски нивоа во одредена состојба на системот, толку е поголема ентропијата на системот.

Да се потсетиме дека и енталпијата (H) и промената на енталпијата (ΔH) се функции на состојбата на системот (Глава 6). Набргу ќе покажеме дека и ентропијата е функција на состојбата на системот. Односно, ентропијата има единствена вредност за определен состав на системот и определена температура и притисок. Исто така, разликата во ентропијата помеѓу две состојби, односно **промената на ентропијата (ΔS)**, има точно определена вредност.

Забележавме дека ентропијата расте при формирањето идеален раствор прикажан на сликата 17.3. Порастот на ентропијата при формирањето идеален раствор може да се прикаже со изразот

$$\Delta S = S_{\text{mixt}} - [S_{A(1)} + S_{B(1)}] > 0$$

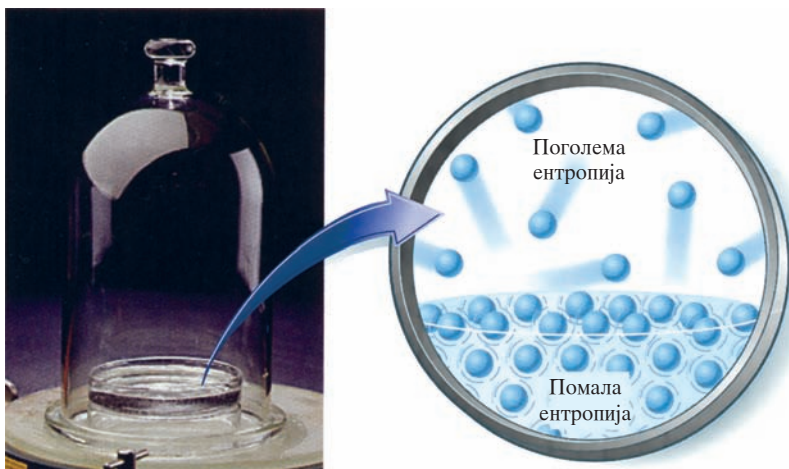
каде што S_{mixt} е ентропија на растворот, S_A е ентропија на растворувачот А и S_B е ентропија на раствореникот В. Друг пример за пораст на ентропијата е испарувањето на водата, прикажано на сликата 17.4.

При процената на промената на ентропијата, разгледај ги следниве фактори. Општо, ентропијата расте кога

- Цврста супстанција се топи и формира течност.
- Кога цврста и течна супстанција испаруваат во гасовита супстанција.
- Кога цврста или течна супстанција се раствораат, при што се формира раствор што не е електролит.
- Хемиска реакција при која се добиват поголем број молекули на гасови.
- При загревање супстанции.



Симулација за промена на состојбата



◀ Слика 17.4. Пораст на ентропијата при испарување на водата.

Сликата го покажува испарувањето на водата. На макроскопско ниво се чини дека ништо не се случува. Но на микроскопско ниво сите молекули се во движење, при што молекулите се значително пооддалечени во гасна фаза (поголема ентропија), отколку во течна фаза (помала ентропија).

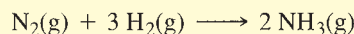
ПРАШАЊЕ: Кога се очекува поголема промена на ентропијата: при субlimација на еден мол мраз, или при испарување на еден мол течна вода?

Да забележиме дека во последниот спомнат случај - пораст на ентропијата со зголемување на температурата - нема корелација со идејата дека со пораст на температурата расте нередот, или расеаноста во системот. Кога определено количество гас се загрева при константен волумен, просторната распределба на молекулите на гасот не се одликува со поголема расеаност на молекулите отколку при пониска температура. Меѓутоа, со пораст на температурата расте енергијата на гасот, а паралелно со тоа доаѓа до значителен пораст на бројот на енергетски нивоа преку кои може да се распределува енергијата на системот - односно расте ентропијата.

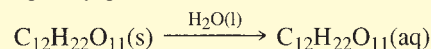
ПРИМЕР 17.2

Предвиди кога доаѓа до пораст или до опаѓање на ентропијата на системот. Доколку не може да се даде јасен одговор, објасни зошто.

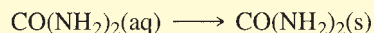
(а) Синтеза на амонијак:



(б) Приготвување раствор од сукроза:



(в) Испарување до добивање цврста супстанција на раствор од уреа, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, во вода:

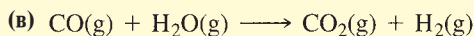
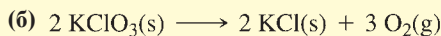
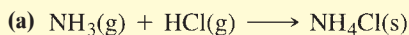


РЕШЕНИЕ

- (а) Четири мола гасовити реактанти даваат два мола гасовит продукт. Бидејќи реакцијата предизвикува намалување на бројот на молекули на гасот, предвидуваме опаѓање на ентропијата.
- (б) Во цврста состојба, молекулите на сукрозата се правилно подредени во кристалот, додека во растворот тие се диспергирани и значително оддалечени. Бројот на можни енергетски нивоа за распределба на енергијата расте, а со тоа може да се предвиди и пораст на ентропијата.
- (в) Кристализацијата на уреа од раствор е обратен процес од оној опишан под (б), што укажува на опаѓање на ентропијата. Но, истовремено, при испарувањето на водата, течноста се претвора во гас, што укажува на пораст на ентропијата (потсети се на примерот 17.4). Без дополнителни информации, не можеме да кажеме дали ентропијата на системот пораснала или опаднала.

ВЕЖБА 17.2А

Предвиди дали следниве процеси водат до пораст или до опаѓање на ентропијата. Доколку не може да се даде јасен одговор, објасни зошто.



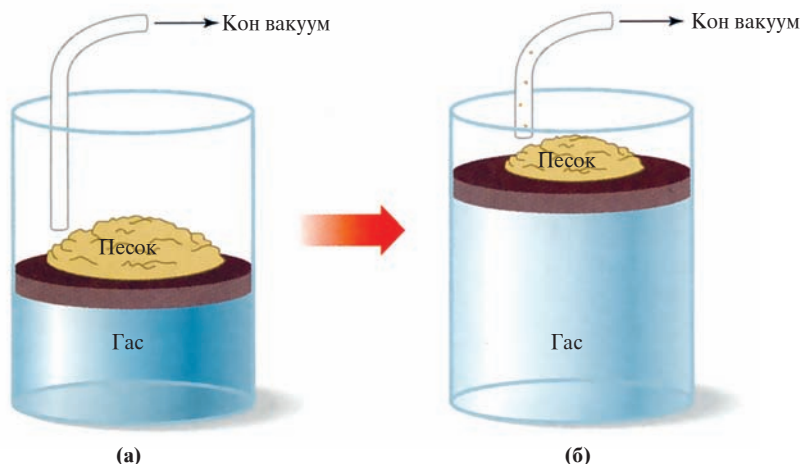
ВЕЖБА 17.2Б

Во ситуацијата прикажана на сликата 17.4, трансформацијата на течната вода во гасовита е проследена со пораст на ентропијата. Објасни зошто течната вода целосно не се трансформира во гасовита.

Понекогаш ни е потребна *квантитативна* вредност за промената на ентропијата. За да ја определиме вредноста, потребно е да ја доведеме во релација промената на ентропијата (ΔS) со количеството топлина, q_{rev} , што на реверзибилен начин се разменила помеѓу системот и неговата околина, и апсолутната температура, T :

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (17.1)$$

Што подразбираме под изразот q_{rev} ? Како што спомнавме на страница 221, ΔU и ΔH се функции на состојбата на системот, но q и w не се. За ΔS да биде функција на состојбата, мора да го определиме начинот на промената, а на q да ѝ зададеме точно определена вредност. Промената мора да биде *реверзибилен* процес. Реверзибилен процес не е ништо повеќе отколку бескрајно мало отклонување од рамнотежната состојба. Односно, тоа е



▲ СЛИКА 17.5 Приближно реверзибилен процес

Реверзибилен процес може да се одвива во спротивната насока со бескрајно мала промена на некоја варијабла на системот. (а) Рамнотежен систем што се состои од гас во цилиндар, затворен со подвижен клип врз кој е истурено одредено количество песок. (б) При отстранување зрна од песокот доаѓа до многу бавно подигање на клипот поради експанзија на гасот. При враќање на зрната песок врз клипот, движењето на клипот ќе ја промени својата насока. Во реалноста, процесот не е сосема реверзибилен бидејќи зрната песок имаат определена, а не бескрајно мала маса.



▲ СЛИКА 17.6 Аналогија за зависноста помеѓу промената на ентропијата и температурата

Аналогија со состојба при ниска темперирајтура: при ниска температура, бројот на расположливи енергетски нивоа на систем од честици е ограничен, и најголем дел од нив веќе се зафатени. Делумниот пораст на температурата предизвикува значително зголемување на бројот на зафатени енергетски нивоа. Оваа ситуација е слична со супермаркет каде што полиците се добро уредени и зафатени. Земјотрес од 5,0 степени по Рихтеровата скала би предизвикал значително ниво на неред во супермаркетот. Во суштина, земјотресот овозможил многу нови расположливи енергетски нивоа, распределувајќи ја енергијата на системот преку многу нови состојби (пораст на ентропијата). *Аналогија со состојба при висока темперирајтура:* при висока температура, бројот на расположливи енергетски нивоа за систем од честици е голем, и малото зголемување на температурата предизвикува помало зголемување на бројот на зафатени енергетски нивоа, отколку соодветното зголемување на зафатени нивоа при идентичен температурен пораст, но тргнувајќи од пониска температура. Ова е аналогно, кога супермаркетот би го зафатил уште еден, втор потрес од 5 степени по Рихтеровата скала: новиот потрес би предизвикал само мал пораст на нередот, кој веќе бил создаден при првиот потрес.

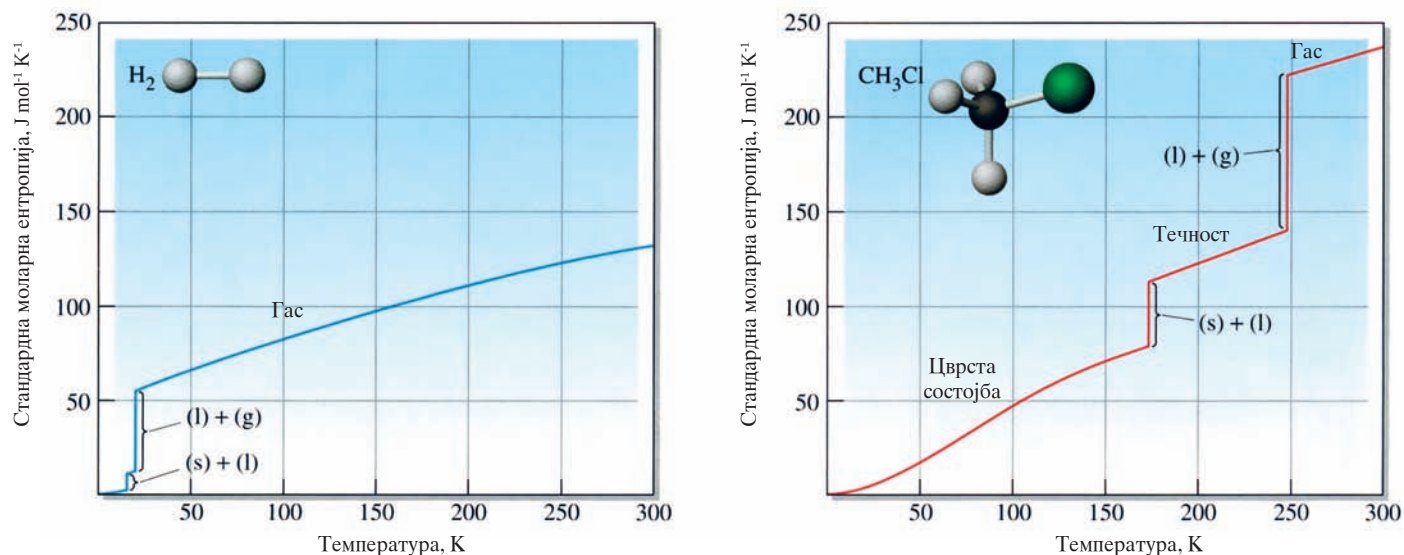
процес што може да ја тргне во обратната насока при бескрајно мала промена на некоја од варијаблите. За реверзибилна размена на топлина, треба да постои бескрајно мала разлика во температурата помеѓу системот и неговата околина. Можеби е полесно да се замисли процес што е прикажан на сликата 17.5 во кој работата се изведува реверзибилно.

Во равенката $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$, директната врска помеѓу ΔS и q_{rev} може да се објасни земајќи предвид дека загревањето на супстанцијата предизвикува пораст на атомските и на молекулските движења. Зголемените движења го зголемуваат бројот на расположливи енергетски нивоа во системот преку кои може да се распределува енергијата, па оттука расте и ентропијата. Ова тврдење е точно, без обзир дали супстанцијата е цврста, течна или гасовита. Зголемиот број енергетски нивоа зависат од количеството топлина, па оттука ΔS е директнопропорционална на q_{rev} .

Врската помеѓу ΔS и Келвиновата температура K е обратнопропорционална, како резултат на фактот што порастот на бројот на енергетски нивоа со температурата е поголем при пониска отколку при повисока температура. Така, при атсорпција на определено количество топлина од страна на цврста супстанција што е на пониска температура предизвикува поголемо зголемување на бројот на енергетски нивоа, отколку кога истото количество топлина би било атсорбирано од гас што е на повисока температура. Сликата 17.6 прикажува една аналогна ситуација, која им е позната на многу луѓе.

Промената на енталпијата при фазно претворање на супстанцијата, при некоја определена рамнотежна температура, е точно определена вредност. Оваа промена на енталпијата е еднаква на q_{rev} што ни е потребна за пресметување на промената на енталпијата за процесот на фазно претворање. На пример, топењето на мразот при 273 K може да се прикаже со равенката





▲ СЛИКА 17.7 Ентропија како функција од температурата

Графички приказ на ентропијата на водород, H_2 , и метилхлорид, CH_3Cl , како функција од температурата, за температури од 0 K до 300 K. Прикажани се моларни величини. Прикажани се фазите присутни при различна температура. Деловите од вертикалните линии означени со (s) + (l) на секој график го прикажуваат процесот на топење, а линиите означени со (l) + (g) го означуваат процесот на испарување.

ПРАШАЊЕ: Зошто е моларната ентропија на метилхлорид поголема од онаа на водородот при температура од околу 175 K до 250 K.



Симулација на температурната зависност на ентропијата

Потоа може да ја пресметаме промената на ентропијата, $\Delta S_{\text{фузија}}$, на следниов начин:

$$\Delta S_{\text{фузија}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фузија}}}{T} = \frac{6.01 \text{ kJ}}{273 \text{ K}} = 0.0220 \text{ kJ K}^{-1} = 22.0 \text{ J K}^{-1}$$

Во оваа пресметка, единиците за промена на ентропијата се единици за енергија поделени со единици за температура: kJ K^{-1} или J K^{-1} .

Наскоро ќе ја искористиме ентропијата за дефинирање на вториот закон на термодинамиката, кој ќе ни понуди критериуми за определување на спонтаноста на процесите. Но најпрво да ги проучиме пресметките за ентропијата и нејзината промена.

Стандардни моларни ентропии

Поврзувајќи ја ентропијата со бројот на енергетски нивоа преку кои може да биде распределена енергијата на системот, може да се замисли ситуација во која енергијата на системот се наоѓа само во едно единствено енергетско ниво, без можност за нејзина распределба. Таа замислена состојба би имала нула ентропија. Пример за тоа би била кристална супстанција при 0 K, кога престануваат атомските и молекулските движења. Третиот закон на термодинамиката може да се формулира на следниов начин:

Ентропијата на чист, идеален кристал може да се смета за нула при 0 K.

Потсетете се дека со внатрешната енергија и енталпијата не сме во можност да оперираме со апсолутни вредности. Можеме да работиме само со разлики, односно со ΔU и ΔH .

Третиот закон на термодинамиката може да се искористи за пресметување на ентропијата врз основа на експериментални податоци. Почнувајќи од температура многу блиска до 0 K, топлина бавно се додава кон супстанцијата и се мери порастот на температурата. Промената на ентропијата се мери во одделни инкрименти според изразот $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$. Бидејќи ентропијата при 0 K е нула, кога ќе се соберат сите инкрименти за промената на ентропијата се добива *апсолутната* ентропија.

Сликата 17.7 ја прикажува ентропијата како функција од Келвиновата температура за две супстанции, водород и метилхлорид. Секој график има неколку интересни карактеристики. Постои остар скок на ентропијата при точката на топење [означена како (s) + (l) за двата графика], и дури уште поостар скок при точката на вриење [означена како (l) + (g)]. Постои голем пораст на расположливите енергетски нивоа секогаш кога цврста супстанција се претвора во течна, и дури уште поголем пораст кога течност се претвора во гас.

Споредувајќи ги CH_3Cl (g) и H_2 (g) при 298 K, гледаме дека ентропијата на метилхлоридот е многу поголема отколку на водородот. Важен фактор за појавување на оваа разлика во



Анимација Вибрации на ќелијата



Ентропија и веројатност

Иако концептот за ентропијата се однесува за микроскопскиот свет на атомите, молекулите и јоните, постои аналогија во макроскопскиот свет, која може да ни помогне за да ја разбереме суштината. Во микроскопскиот свет некои состојби се поверојатни, постои поголема можност да бидат постигнати, а некои други состојби се помалку веројатни. Веројатноста игра главна улога во микроскопскиот свет во постигнувањето на некоја состојба.

За илустрација, да го разгледаме делењето на четири карти за играње. За секоја карта постојат две можности - да биде завртена со ликот или со опачината, и бројот на можни состојби за четири карти е $2^4 = 16$. Овие 16 можности се прикажани на сликата и се поделени во пет категории:

- (а) сите карти се завртени со ликот нагоре
- (б) три карти се завртени со ликот, а една е со опачината
- (в) две карти се завртени со ликот, а две со опачината
- (г) една карта е завртена со ликот, а три со опачината
- (д) сите карти се завртени со опачината

Од сликата гледаме дека веројатноста картите да бидат во состојба (а) и состојба (д) е $1/16$. Овие две состојби се со највисок ред. Веројатноста за состојбата (б) е $4/16$, а истото важи и за состојбата (г). Веројатноста за состојбата (в) е најголема и изнесува $6/16$. Оттука, би очекувале оваа состојба да ја сретне најчесто при голем број обиди на делење на картите.

Пионерите во развојот на термодинамиката го развиле концептот на ентропијата без да водат сметка за структурата на материјата - некои дури и не верувале во постоењето на атоми. Лудвиг Болцман (Ludwig Boltzmann) (1844-1906) прв ја промовираше идејата дека својствата во термодинамиката што се манифестираат на макроскопско ниво се диктирани од законите на механиката и од законите на веројатноста применети на атоми и молекули. На крајот, тој извел равенка што ги поврзува ентропијата и веројатноста:

$$S = k \ln W$$

Во овој израз S е ентропија на одредена состојба, а W е број на различни конфигурации на микроскопските честици во таа состојба, кои се карактеризираат со иста енергија. Константата на пропорционалност, k , наречена Болцманова константа, е еднаква на R/N_A , односно на односот помеѓу гасната и Авогдровата константа.

Ако ја примениме Болцмановата равенка врз системот со карти, ќе ги добиеме следниве резултати. За состојбите по (а) и (е) постои само една можна конфигурација, $W = 1$, $\ln 1 = 0$, и $S = 0$. Состојбите (а) и (е) се совршен ред, па нивната ентропија е 0. За состојбите (б) и (г) постојат четири различни конфигурации, и ентропијата е пропорционална на $\ln 4$ (1,39). За состојбата (в) постојат шест можности, и ентропијата е пропорционална на $\ln 6$ (1,79). Значи, колку е поголем бројот на можни конфигурации, толку е поголема ентропијата.

Исто така, да забележиме дека Болцмановата равенка предвидува дека ентропијата на чист идеален кристал при 0 K треба да биде нула; во таква состојба $W = 1$. Според тоа, Болцмановата равенка е конзистентна со третиот закон на термодинамиката.



▲ 16 можни состојби со 4 карти за играње.

Четири карти за играње - срце, ромб, лист и детелина - се фрлени на под. Картите може да паднат на подот со ликот или со опачината. Бројот на можни конфигурации за секоја одделна состојба е даден десно, во заграда.

ентропијата е разликата во молекулската структура: CH_3Cl има пет атоми, додека H_2 има два атоми. Петте атоми на CH_3Cl имаат многу повеќе начини на движење едни во однос на други - повеќе вибрациони модови - отколку двата атоми во H_2 . Колку што постојат повеќе начини за апсорбирање на енергија, толку е поголем бројот на енергетски нивоа преку кои може да се распределува енергијата, а со тоа и ентропијата е поголема. Врз основа на овие сознанија може да се генерализира следнава особина за ентропијата и да се додаде кон листата на особини наведени на страница 719:

Во оишши случај, колку штио е поголем бројот на атоми во молекулата, толку е поголема ентропијата на суштината.

Друга особина што може да се изведе од сликата 17.7 е дека ентропијата е екстензивно својство - нејзината величина зависи од количеството супстанција, слично како што се внатрешната енергија и енталпијата. **Стандардната моларна ентропија, S°** , е ентропија на еден мол супстанција во нејзината стандардна состојба. Вообичаено, стандардните моларни

ентропии се табелирани за температура од 25,00 °C (289,15 K). Листа со карактеристични вредности е дадена во додатокот В.

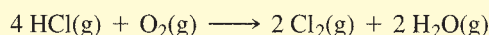
Ние најчесто ќе ги користиме стандардните моларни ентропии за да ја пресметаме стандардната промена на ентропијата на некоја хемиска реакција. Ние ќе ја дефинираме промената на ентропијата на реакцијата преку ентропијата на учесниците во реакцијата, идентично како што ја дефиниравме промената на реакционата енталпија преку енталпиите на формирање [равенка (6.21)]. Според ова, може да се напише изразот:

$$\Delta S = \sum \nu_p S^\circ(\text{продукти}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{реактанти}) \quad (17.2)$$

Во оваа равенка, Σ се однесува на сума, а ν_p и ν_r се стехиометриски броеви, односно стехиометриските коефициенти на продуктите (ν_p) и реактантите (ν_r) во равенката за реакцијата. Оваа равенка ќе ја примениме користејќи ги податоците од додатокот В во примерот 17.3.

Пример 17.3

Користејќи ги податоците во додатокот В пресметај ја стандардната промена на ентропијата при 25 °C за Деконовиот процес - тоа е високотемпературно и каталитичко претворање на хлороводород (страничен продукт при органските синтези на хлорирање) во хлор:



СТРАТЕГИЈА

Во оваа задача треба директно да се примени равенката (17.2), водејќи сметка дека треба да очекуваме опаѓање на ентропијата ($\Delta S^\circ < 0$), бидејќи пет мола гасовити реактанти даваат четири мола гасовити продукти.

РЕШЕНИЕ

ΔS° за реакцијата ја дефинираме преку стандардните моларни ентропии, S° , на реактантите и продуктите на следниов начин:

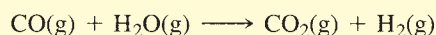
$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum \nu_p S^\circ(\text{продукти}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{реактанти}) \\ &= [2 \text{ mol} \times S^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})} + 2 \text{ mol} \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}] \\ &\quad - [4 \text{ mol} \times S^\circ_{\text{HCl}(\text{g})} + 1 \text{ mol} \times S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}] \\ &= (2 \text{ mol} \times 223.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (2 \text{ mol} \times 188.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &\quad - (4 \text{ mol} \times 186.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (1 \text{ mol} \times 205.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -128.8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

ПРОЦЕНА

Како што очекувавме, ΔS° е навистина негативна вредност, ентропијата се намалува.

ВЕЖБА 17.3А

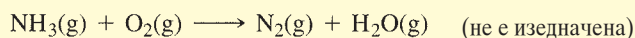
Користи ги податоците од додатокот В за да ја пресметаш промената на стандардната моларна ентропија при 25 °C за реакцијата



Да забележиме дека ова е реакцијата наведена под (в) во примерот 17.2А, за која важеше одговор дека не може да се предвиди дали ентропијата ќе расте или ќе опаѓа.

ВЕЖБА 17.3Б

Следнава реакција може да се случува при високотемпературна и каталитичка оксидација на $\text{NH}_3(\text{g})$. Користи ги податоците од Додатокот В за да ја пресметаш промената на стандардната моларна ентропија при 25 °C за оваа реакција.



Вториот закон на термодинамиката

Како што веќе видовме, промената на енталпијата на реакцијата (ΔH) не може да се користи како единствен критериум за определување на спонтаноста на процесите. Дали порастот на ентропијата ($\Delta S > 0$) може да се користи како единствен критериум за спонтан процес?

Во суштина може, но само ако ја разгледаме промената на ентропијата на системот *и* на неговата околина. Тоа го нарекуваме вкупна промена на ентропијата, или *промена на ентропијата на универзумот*:

$$\Delta S_{\text{вкупно}} = \Delta S_{\text{универзум}} = \Delta S_{\text{систем}} + \Delta S_{\text{околина}} \quad (17.3)$$

Вториот закон на термодинамиката ни открива дека сите спонтани процеси ја зголемуваат ентропијата на универзумот.

$$\Delta S_{\text{универзум}} > 0$$

Ако за време на процесот ентропијата расте во системот и во неговата околина, процесот со сигурност е спонтан. Исто така, точно е тврдењето дека доколку ентропијата опаѓа во системот и во неговата околина, процесот не е спонтан, и не може да се одвива самостојно. Што се случува со $\Delta S_{\text{универзум}}$ ако еден собирок од равенката (17.3) е позитивен, а другиот е негативен? За да одговориме на ова прашање, да го разгледаме мрзнењето на водата на -15°C :



Гледаме дека $\Delta S_{\text{систем}} < 0$, бидејќи мразот има пониска ентропија отколку течната вода. Но да не заборавиме дека кога водата мрзне таа оддава топлина - топлина на кристализација. Бидејќи оваа топлина е апсорбирана од околината, $\Delta S_{\text{околина}} > 0$. Со пресметка може да се покаже дека величината на $\Delta S_{\text{околина}}$ ја надминува онаа на $\Delta S_{\text{систем}}^*$. Според ова, вкупната промена на ентропијата, $\Delta S_{\text{универзум}}$, е позитивна, па според тоа вкупниот процес е спонтан, што е во согласност со нашето интуитивно очекување.

Иако $\Delta S_{\text{универзум}}$ е единствен и доволен критериум за спонтаната промена, најчесто е тешкоприменлив, бидејќи интеракциите на системот со околината најчесто се многу сложени. Во Глава 17.4 ќе видиме дека постои и поедноставен приод.

17.4 Слободна енергија и промени на слободната енергија

Во оваа глава ќе воведеме нова термодинамичка функција и нов критериум за спонтан процес, разгледувајќи го само системот и занемарувајќи ја околината.

За оваа цел да замислиме процес што се одвива при константна температура и притисок, при што работата што може да ја изведува разгледуваниот систем е ограничена на работа поради промена на волуменот и притисокот (страна 226). За ваков процес, $\Delta H_{\text{систем}} = q_p^*$. Бидејќи процесот се одвива при константна температура, размената на топлина може да се извршува само со околината, односно $q_{\text{околина}} = -q_{\text{систем}} = -\Delta H_{\text{систем}}$. Овој податок може да се искористи за пресметување на $\Delta S_{\text{околина}}^{\dagger}$:

$$\Delta S_{\text{околина}} = \frac{q_{\text{околина}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{систем}}}{T} \quad (17.4)$$

Сега да се вратиме на изразот

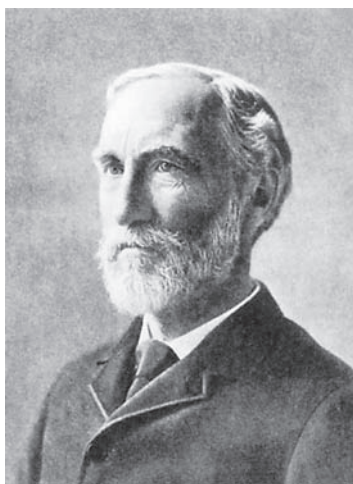
$$\Delta S_{\text{универзум}} = \Delta S_{\text{систем}} + \Delta S_{\text{околина}}$$

и да замениме за $\Delta S_{\text{околина}}$ во равенката (17.4):

$$\Delta S_{\text{универзум}} = \Delta S_{\text{систем}} - \frac{\Delta H_{\text{систем}}}{T}$$

* Оваа промена на ентропијата мора да се пресмета за хипотетички реверзибилен процес што има идентична почетна и крајна состојба како процесот во кој преладената вода мрзне на -15°C .

[†] За оваа равенка да биде точна, околината мора да прима или да оддава топлина на *реверзибилен* начин, односно $q_{\text{околина}} = q_{\text{rev}}$.



▲ Џ. Вилард Гибс (J. Willard Gibbs) (1839-1903), професор по математичка физика на универзитетот во Јејл, не бил многу познат кај неговите современици, бидејќи неговите идеи биле многу апстрактни и објавени во непознати научни списанија. Но штом неговите идеи биле разбрани од другите, бил признаен како еден од гигантите на хемиската термодинамика.

Понатаму може двете страни да ги помножиме со T :

$$T\Delta S_{\text{унив}} = T\Delta S_{\text{сис}} - \Delta H_{\text{сис}} = -(\Delta H_{\text{сис}} - T\Delta S_{\text{сис}})$$

Потоа може да помножиме со -1 , за промена на знаците:

$$-T\Delta S_{\text{унив}} = \Delta H_{\text{сис}} - T\Delta S_{\text{сис}} \quad (17.5)$$

Важноста на оваа равенка е во фактот што непознатата величина $\Delta S_{\text{унив}}$ е дефинирана преку две величини карактеристични само за системот, $\Delta H_{\text{сис}}$ и $-T\Delta S_{\text{сис}}$. Оттука, околината воопшто не мора да биде разгледувана.

Во овој момент, ајде да воведеме нова термодинамичка величина наречена **слободна Гибсова енергија**, G , дефинирана преку изразот

$$G = H - TS$$

Ако изразот на левата страна од равенката (17.5) го означиме со ΔG , наречен **промена на слободната енергија**, го добиваме следниов резултат

$$\Delta G_{\text{сис}} = -T\Delta S_{\text{унив}} \quad (17.6)$$

Сега, со комбинација на равенките (17.5) и (17.6) добиваме дека промената на слободната енергија за процес при константна температура и притисок е зададена со:

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

Бидејќи сите величини се однесуваат само на системот, ознаката „сис“ може да биде изоставена. Оваа равенка обично се нарекува *Гибсова равенка*:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17.7)$$

Бидејќи критериумот за спонтан промена е $\Delta S_{\text{унив}} > 0$, а $\Delta G = -T\Delta S_{\text{унив}}$, вториот критериум за спонтан процес е $\Delta G < 0$. Односно, промената на слободната енергија на системот мора да е негативна. Во заклучок, ова се критериумите што важат за процес при константен притисок и температура:

- Ако $\Delta G < 0$, процесот е спонтан.
- Ако $\Delta G > 0$, процесот не е спонтан.
- Ако $\Delta G = 0$, не е фаворизиран ниту директниот, ниту повратниот процес; не се случува никаква вкупна промена и процесот е во состојба на рамнотежа.

Користење на ΔG како критериум за спонтан процес

Најпрво да разгледаме неколку примени за на Гибсовата равенка за квалитативна процена:

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

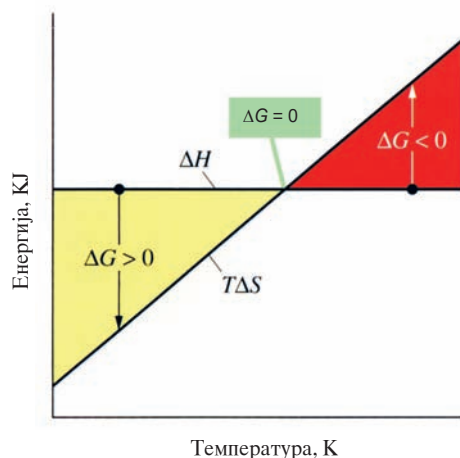
Од равенката гледаме дека кога ΔH е негативна вредност, а ΔS позитивна, тогаш ΔG мора да е негативна вредност, односно процесот е спонтан. Лесно се гледа дека кога ΔH е позитивна вредност, а ΔS негативна, тогаш ΔG мора да е позитивна вредност, и процесот не е спонтан. Овие два едноставни случаи се прикажани како случај 1 и 4 во Табелата 17.1.



Симулација за слободна Гибсова енергија

Табела 17.1 Критериуми за спонтан процес: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Случај	ΔH	ΔS	ΔG	Резултат	Пример
1	—	+	—	Спонтан при секоја T	$2 \text{ O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$
2	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ + \end{array} \right.$	Спонтан при ниска T Не е спонтан при висока T	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ NH}_3(\text{g})$
3	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ + \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ + \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right.$	Не е спонтан при ниска T Спонтан при висока T	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
4	+	—	+	Не е спонтан при сите T	$2 \text{ C (Графит)} + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$



◀ СЛИКА 17.8 ΔG како критериум за спонтан процес

ΔG , ΔH и $T\Delta S$ имаат единици за енергија. При секоја температура, ΔG може графички да се пресмета како разлика помеѓу правата за ΔH минус правата за $T\Delta S$. Односно, ΔG е растојанието помеѓу двете линии. На температура при која двете линии се сечат, ова растојание е нула ($\Delta G = 0$) и системот е во рамнотежа. Под оваа вредност, $\Delta G > 0$, и реакцијата не е спонтанa. Над оваа температура, $\Delta G < 0$ и реакцијата е спонтанa. Ситуацијата што е овде опишана е случајот 3 од табелата 17.1.

ПРАШАЊЕ: Како ќе изгледа графикот за слободната Гибсова енергија за случајот 2 од табелата 17.1.

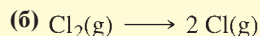
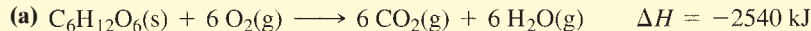


Активност за промена на слободната енергија наспроти температурата

Ситуации во кои ΔH и ΔS се негативни, случај 2 во табела 17.1, или кога и двете се позитивни, случај 3 во табела 17.1, бараат повеќе размислување. Дали една реакција е спонтанa или не, односно дали ΔG е негативно или позитивно, зависи од температурата. Во овие случаи, ΔG ќе има ист знак како ΔH при пониски температури и ист знак како $-T\Delta H$ при повисоки температури, како што покажува слика 17.8. Примерот 17.4 покажува како се определува знакот на ΔG во двете ситуации.

ПРИМЕР 17.4

Направи класификација на следниве реакции според четирите категории дадени во табелата 17.1.



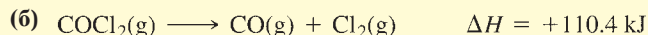
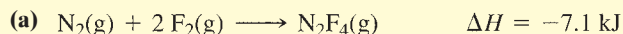
РЕШЕНИЕ

(а) Реакцијата е егзотермна ($\Delta H < 0$). Бидејќи се добиваат дванаесетте мола гасовити продукти тргнувајќи од еден мол гасовит реактант, очекуваме $\Delta S > 0$. Бидејќи $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, очекуваме реакцијата да е спонтанa при сите температури (случај 1 од табелата 17.1).

(б) Еден мол гасовит реактант дава два мола гасовит продукт, па очекуваме $\Delta S > 0$. Вредноста за ΔH не е дадена. Но знакот за ΔH може да биде определен земајќи предвид што се случува во текот на реакцијата. Хемиски врски се раскинуваат, но нови не се формираат. Бидејќи за раскинување врски молекулите мора да апсорбираат енергија, реакцијата е ендотермна. Според ова, ΔH мора да е позитивна вредност. Бидејќи и ΔH и ΔS се позитивни вредности, оваа реакција одговара на случајот 3 од табелата 17.1. Очекуваме реакцијата да не е спонтанa при ниски температури, а да биде спонтанa при високи температури.

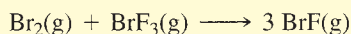
ВЕЖБА 17.4А

Направи класификација на следниве реакции според четирите категории дадени во табелата 17.1.



ВЕЖБА 17.4Б

Предвиди кој од четирите случаи на табелата 17.1 одговара на следниве реакции. Искористи ја вредноста -93.85 kJ/mol за ΔH_f° за $\text{BrF}(\text{g})$; доколку е потребно, користи ги податоците од додатокот В.



ПРИМЕР 17.5 Концепциски пример

Молекулите постојат во температурен интервал од 0 K до неколку илјади келвини. При покачена температура тие дисоцираат на атоми. Користејќи ја врската помеѓу енталпијата и ентропијата, објасни зошто дисоцијацијата на атоми е очекуван процес.

АНАЛИЗА И ЗАКЛУЧОЦИ

За да се предизвика дисоцијација на молекула до атоми, мора да се внесе доволно количество енергија, кое ќе предизвика толку интензивни вибрации што ќе овозможат раздвојување на атомите; овој процес е ендотермен ($\Delta H > 0$). При процена на промената на ентропијата, мора да забележиме дека молекулата има поголем број расположливи енергетски нивоа, отколку нејзините поединечни атоми. Но бидејќи молекулата се разложува на два, или повеќе атоми, вкупниот број на енергетски нивоа е поголем во систем со индивидуални атоми отколку кога тие се поврзани во молекула ($\Delta S > 0$). Според тоа, клучниот фактор е температурата, T . При ниска температура, ΔH е клучен фактор; процесот не е спонтан и молекулите се стабилни во однос на системот со одделни атоми. Но без обзир колкава е вредност за ΔH , секогаш постои определена температура при која производот $T\Delta S$ ја надминува вредноста за ΔH . Тогаш, ΔG е негативна вредност и дисоцијацијата станува спонтан процес. За сите познати молекули, оваа критична температура не е поголема од неколку илјади келвини.

ВЕЖБА 17.5А

Ако сликата 17.8 се однесува на процесот $\text{CO}_2(\text{s}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})$, при колкава температура ќе дојде до пресек на линиите? Објасни (*Помош:* Која информација ти е потребна од претходната глава?)

ВЕЖБА 17.5Б

Со помош на податоците од додатокот В, објасни зошто би очекувал дисоцијацијата на азотдиоксид до азот и кислород (сите се гасови при 1 atm) да биде спонтан процес при сите температури, а дисоцијацијата на амонијак до азот и водород (сите се гасови при 1 atm) да биде спонтан процес само при определени температури.

17.5 Промена на стандардната слободна енергија, ΔG°

Промена на стандардната Гибсова енергија, ΔG° , на една реакција е промена на Гибсовата енергија на реакцијата кога реактантите и продуктите се во нивните стандардни состојби. Конвенцијата за стандардна состојба е идентична со онаа што ја користевме за ΔH , на страница 240: стандардна состојба за цврста или течна супстанција е нејзината чиста супстанција при 1 atm* и некоја определена температура. За гасовита супстанција, стандардна состојба е чистата гасовита супстанција што се однесува како идеален гас при притисок од 1 atm и некоја определена температура.

Еден начин за определување на промената на стандардната Гибсова енергија е преку Гибсовата равенка:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17.8)$$

При користење на равенката (17.8) мора да внимаваме и да користиме идентични единици за ΔH° и ΔS° . На пример, во табели најчесто среќаваме килоџули за промена на енталпијата, а џули врз келвин за промена на ентропијата.

Друг начин за пресметување на ΔG° е да се користат табеларни вредности за стандардната Гибсова енергија на формирање. **Стандардната слободна енергија на формирање, ΔG_f°** е промена на слободната Гибсова енергија на реакцијата во која еден мол од супстанцијата во стандардна состојба се формира од чистите супстанции во стандардна состојба на елементите што влегуваат во составот на супстанцијата. Стандардна состојба на елементите е нивниот најстабилен облик. Како и при стандардната енталпија на формирање, стандардната слободна Гибсова енергија на формирање на елементите во нивната стандардна состојба е нула. Додатокот В содржи податоци за стандардните Гибсови енергии на формирање за многу супстанции при 25,00 °C (298,15 K); оваа температура најчесто се користи за прикажување на стандардните вредности.

За да ја пресметаме промената на стандардната слободна енергија на стандардните слободни енергии на формирање користиме идентичен израз како и при пресметките за енталпијата:

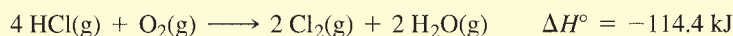
$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta G_f^\circ (\text{продукти}) - \sum \nu_r \Delta G_f^\circ (\text{реактанти}) \quad (17.9)$$

* Стандарден притисок според IUPAC е 1 bar. Бидејќи разликата помеѓу 1 bar (точно 100 000 Pa) и 1 atm (101 325 Pa) е мала, ние и понатаму ќе користиме 1 atm.

Овој метод за пресметување на промената на стандардната слободна енергија е илустриран со примерот 17.6.

ПРИМЕР 17.6

Пресметај ја ΔG° при 298 K за реакцијата



- (а) користејќи ја Гибсовата равенка (17.8) и (б) користејќи ги стандардните слободни енергии на формирање.

СТРАТЕГИЈА

- (а) За да ја користиме Гибсовата равенка за стандардна состојба, ни требаат вредности за ΔH° и ΔS° . Вредноста за ΔH° е зададена, а вредноста на ΔS° ќе ја пресметаме од стандардните моларни ентропии, како во примерот 17.3.
(б) Мора да ги најдеме стандардните слободни енергии на формирање во додатокот В и да ги замениме во равенката (17.9).

РЕШЕНИЕ

- (а) Вредноста за ΔS° што ја определивме во примерот 17.3 беше -128.8 J K^{-1} . За да ја изразиме вредноста на ΔH° и ΔS° во исти единици за енергија, ги претвораме -128.8 J K^{-1} во $-0.1288 \text{ kJ K}^{-1}$. Потоа,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -114.4 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \times (-0.1288 \text{ kJ K}^{-1})] \\ &= -114.4 \text{ kJ} + 38.4 \text{ kJ} = -76.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- (б) Равенката (17.9) го добива обликот

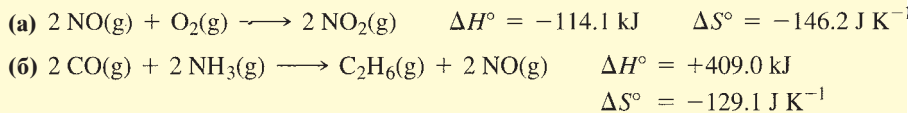
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2 \Delta G_f^\circ[\text{Cl}_2\text{(g)}] + 2 \Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O(g)}] - 4 \Delta G_f^\circ[\text{HCl(g)}] - \Delta G_f^\circ[\text{O}_2\text{(g)}] \\ &= 2 \text{ mol} \times (0.00 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \times (-228.6 \text{ kJ/mol}) \\ &\quad - 4 \text{ mol} \times (-95.30 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} \times (0.00 \text{ kJ/mol}) \\ &= (-457.2 + 381.2) \text{ kJ} = -76.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ПРОЦЕНА

Главната проверка на прашањето под (а) е преку вредноста на производот $T\Delta S^\circ$, која треба да биде околу 40 kJ (односно 300×0.13), и собрана со вредноста за ΔH° треба да даде вредност $\Delta G^\circ \approx -75 \text{ kJ}$. Проверката за (б) е фактот што резултатот треба да биде идентичен со (а), како што впрочем и се добива.

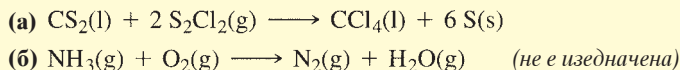
ВЕЖБА 17.6А

Преку Гибсовата равенка за стандардна состојба определи ја промената на стандардната слободна енергија при 25 °C за следниве реакции:



ВЕЖБА 17.6Б

Користејќи ги вредностите за стандардните слободни енергии на формирање од додатокот В определи ја промената на стандардната слободна енергија при 25 °C за следниве реакции:



17.6 Промена на слободната енергија и рамнотежа

Досега разгледувавме ситуации при кои $\Delta G < 0$ (спонтан процес) и $\Delta G > 0$ (процес што не е спонтан). Сега да разгледаме процес што не е ниту спонтан ниту неспонтан. При ваков случај не постои некоја вкупна промена, бидејќи со еднаква брзина се одвиваат и директната и повратната реакција. Ова е услов за рамнотежа, при кој $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (\text{при рамнотежа})$$

и

$$H = T\Delta S = 0 \quad (\text{при рамнојтежа})$$

Последнава равенка може да се користи за пресметување на ΔH од вредноста за ΔS , и обратно, при рамнотежната температура.

Кога ќе ги поврземе енталпијата и ентропијата на испарување на некоја течност, при нејзината стандардна точка на вриење, течноста и нејзините пари се практично во нивната стандардна состојба (1 atm $\approx$ 1 bar). Според тоа, може да работиме со промените на стандардната енталпија и ентропија. Да го разгледаме вриењето на бензенот при 80,10 °C:

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}, 1 \text{ atm}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}, 1 \text{ atm}) \quad \Delta H^\circ = 30.76 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{ТВ}}} = \frac{30.76 \text{ kJ mol}^{-1}}{(80.10 + 273.15) \text{ K}} = 0.08708 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

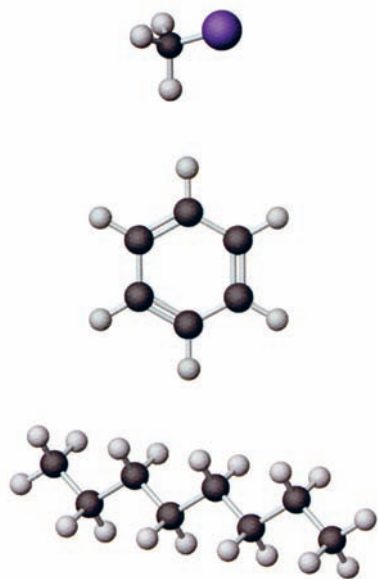
Може да ја изразиме и промената на стандардната ентропија на испарување на бензенот при 80,10 °C во единици J mol⁻¹ K⁻¹.

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = 0.08708 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 87.08 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

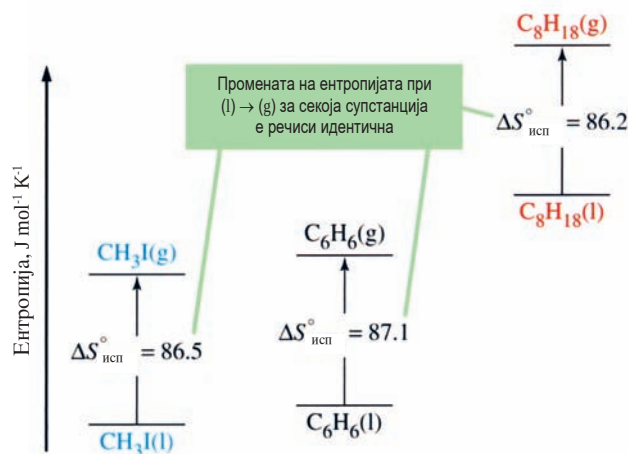
Многу течности имаат речиси идентична вредност за стандардната моларна ентропија на испарување при нивните стандардни точки на вриење (тв) - околу 87 J mol⁻¹ K⁻¹. Овој податок е сумиран во т.н. **Трутоново правило**:

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{ТВ}}} \approx 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (17.10)$$

Трутоновото правило имплицира дека зголемувањето на бројот на слободни енергетски нивоа при испарување на еден мол течност е приближно еднакво за различни течности. Правилото најдобро важи за неполярни течности, како оние прикажани на сликата 17.9. Правилото речиси не важи за течности кај кои постојат силни водородни врски. Водородните врски предизвикуваат помала ентропијата отколку кај течности без водородни врски. Оттука, промената на ентропијата на испарување е поголема отколку што се очекува, односно $\Delta S_{\text{исп}}^\circ > 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. На пример, за испарувањето на водата при 100 °C, $\Delta S_{\text{исп}}^\circ = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



▲ (Одозгора надолу): Молекулски модели на јодометан, бензен и октан.



▲ СЛИКА 17.9 Илустрација на Трутоновото правило

Ентропиите се зададени во J K⁻¹ по мол испарена течност. Трите течности имаат стандардни моларни ентропии на испарување околу 87 J mol⁻¹ K⁻¹. Но следнава табела покажува дека тие имаат и други заеднички карактеристики.

	Молекуларна Маса, <i>u</i>	Моларна Ентропија, S_{298}° , J mol ⁻¹ K ⁻¹	При стандардната точка на вриење		
			bp, K	$\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ kJ/mol	$\Delta S_{\text{исп}}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
CH ₃ I, јодометан	142	163	315,6	27,3	86,5
C ₆ H ₆ , бензен	78	173	353,3	30,8	87,1
C ₈ H ₁₈ , октан	114	358	398,9	34,4	86,2

Пример 17.7

Енталпијата на испарување ($\Delta H_{\text{исп}}^\circ$) на пентадекан, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ при неговата стандардна точка на вриење е 49,45 kJ/mol. Која е приближно неговата стандардна точка на вриење?

СТРАТЕГИЈА

Според Трутоновото правило, моларната ентропија на испарување ($\Delta S_{\text{исп}}^\circ$) на *нејполарни* течности при нивната стандардна точка на вриење е околу $87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Пентадеканот, како алкан, е неполярна течност. Применувајќи ја равенката (17.10) може да се пресмета точката на вриење, $T_{\text{тв}}$.

РЕШЕНИЕ

Во равенката (17.10) ги заменуваме вредностите на $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{исп}}^\circ$ и ја решаваме равенката по $T_{\text{тв}}$:

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{тв}}} \approx 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_{\text{тв}} \approx \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \approx \frac{49.45 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \approx 570 \text{ K}$$

ПРОЦЕНА

За да ја провериме точноста на нашиот резултат може да искористиме некој хемиски прирачник. Ќе видиме дека експериментално определената точка на вриење на пентадеканот е 543,8 K. Нашата вредност е во интервал на вредности со 5 % грешка од вистинската вредност.

ВЕЖБА 17.7A

Стандардната точка на вриење на стирен, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, е 145,1 °C. Пресметај ја моларната енталпија на испарување при оваа температура.

ВЕЖБА 17.7B

Дали би очекувале вредноста за $\Delta S_{\text{исп}}^\circ$ за метанол, CH_3OH , да биде поголема, помала, или речиси еднаква со $87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$? Објасни. Користи ги стандардната точка на вриење од 64,7 °C и податоците од додатокот В за процена на $\Delta S_{\text{исп}}^\circ$.

Повторно разгледување на Рауловиот закон

Да се потсетиме на Рауловиот закон од Глава 12.6:

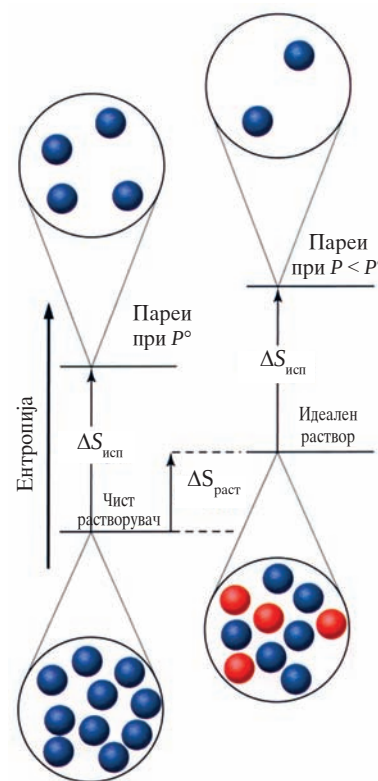
$$P_{\text{раст}} = x_{\text{раст}} \cdot P_{\text{раст}}^\circ$$

Бидејќи количествениот удел на растворувачот во раствор ($x_{\text{раст}}$) е помал од 1, парниот притисок на растворувачот ($P_{\text{раст}}$) на идеален раствор е помал отколку на чистиот растворувач ($P_{\text{раст}}^\circ$). Концептот на ентропијата ни овозможува да го објасниме Рауловиот закон, според илустрацијата на сликата 17.10.

При описот на идеален раствор (слика 17.3) видовме дека растворот има поголема ентропија отколку чистиот растворувач. Бидејќи интермолекуларните сили во растворот се споредливи со оние во чистиот растворувач, очекуваме енталпијата на испарување ($\Delta H_{\text{исп}}$) да биде практично еднаква за испарувањето од раствор и од чист растворувач. Ентропијата на испарување треба да биде исто така еднаква, бидејќи $\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T$. Но идеалниот раствор има поголема ентропија отколку чистиот растворувач; оттука следува дека и ентропијата на пареите на растворот мора да е поголема од онаа на пареите на чистиот растворувач. Ентропијата на пареите на растворот се зголемува затоа што молекулите се распределуваат во поголем волумен, односно тие се наоѓаат под *понижок* притисок. Затоа, растворените компоненти го намалуваат парниот притисок на растворувачот.

Врска помеѓу ΔG° и константата на рамнотежа, K_{eq}

Течната вода е во рамнотежа со пареите на водата при притисок од 1 atm и 100 °C. Како што видовме, ΔG со овој (и кој било друг) процес во рамнотежа е нула. Бидејќи течноста и гасот се во нивната стандардна состојба, може да напишеме

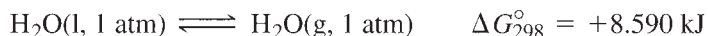


▲ СЛИКА 17.10 Објаснување на Рауловиот закон врз основа на ентропијата

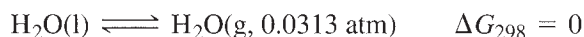
Особините прикажани со дијаграмот се:

- Ентропијата на растворот е поголема од чистиот растворувач.
- Промената на ентропијата на испарување, $\Delta S_{\text{исп}}$, е еднаква за чистиот растворувач и идеалниот раствор.
- Гасната фаза над растворот е со помала густина, а со тоа има и понизок притисок, отколку над чистиот растворувач.

Истата равенка може да ја напишеме за испарувањето на водата при 25 °C и да ја определиме ΔG°_{298} врз основа на познатите вредности за стандардната слободна енергија на формирање.



Позитивната вредност за ΔG°_{298} покажува дека процесот не е спонтан. Меѓутоа, ова не значи дека водата не испарува на 25 °C; тоа само значи дека пареите на водата не можат да произведат *притисок од 1 atm*. Оттука, рамнотежата е поместена налево - кон страната на течна вода - што резултира со парен притисок помал од 1 atm. Од табелата 11.2 гледаме дека рамнотежниот парен притисок на водата при 25 °C е 23,8 mmHg (0,0313 atm), ситуација што може да се прикаже со следнава равенка



Да заклучиме, $\Delta G^\circ = 0$ е критериум за рамнотежа при определена температура, кога сите реактанти и продукти на реакцијата се во нивната стандардна состојба. Во услови на рамнотежа при некоја друга температура, некој или сите реактанти и продукти нема да бидат во нивната стандардна состојба. За тие нестандартни услови, критериум за рамнотежа е $\Delta G = 0$ (не $\Delta G^\circ = 0$). Според ова, критериумот $\Delta G^\circ = 0$ има само ограничена примена, но сепак ќе видиме дека е доста корисен.

Строгиот доказ за ова тврдење е надвор од целта на ова излагање, но сепак ќе покажеме дека $\Delta G = 0$ и $\Delta G^\circ = 0$ се поврзани преку реакцискиот коефициент Q , преку равенката:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (17.11)$$

Сега да претпоставиме дека реакцијата е во рамнотежа, при што $\Delta G = 0$, и $Q = K_{\text{eq}}$. Ова резултира со следниов израз:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{при рамнотежа})$$

и

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{при рамнотежа}) \quad (17.12)$$

Ова е една од најважните равенки на хемиската термодинамика. Таа овозможува да се пресмета константата на рамнотежа при дадена температура ако е позната вредноста за ΔG° при таа температура. Потоа, преку константата на рамнотежа може да ги пресметаме рамнотежните концентрации и рамнотежните парцијални притисоци, како што впрочем правевме во поранешните глави. При примената на оваа равенка мора да водиме сметка за следново:

- R , гасната константа чија вредност е $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- T , температура, изразена во келвини, K .
- K_{eq} , мора да има облик што ќе биде објаснет подолу.

Константа на рамнотежа, K_{eq}

Да се потсетиме дека во главата 14 пишувавме K_c , кога користевме концентрации на реактантите и продуктите, и K_p , кога користевме парцијални притисоци. Во изразот $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$ пишуваме **константа на рамнотежа K_{eq}** , оваа физичка величина може значително да се разликува од K_c и K_p . Бидејќи во изразот за промената на стандардната слободна енергија и константата на рамнотежа се појавува израз $\ln K_{\text{eq}}$, K_{eq} мора да исполнува посебни услови. Односно, таа мора да е *бездимензионален број*, бидејќи единици не можат да се логаритмираат.

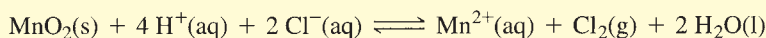
Активитетите се бездимензионални физички величини, кои ни се потребни во константата на рамнотежа. Да се потсетиме од претходната дискусија (страница 684) дека активитетите претставуваат ефективни концентрации. Но, наместо активитети, ние може да ги користиме величините (односно само бројните вредности) на реалните концентрации изразени во mol/L или на парцијалните притисоци при следниве услови:

- За *чиста цврста или течна фаза*, активитетот е $a = 1$.
- За *гас*, ние претпоставуваме дека гасот се однесува како идеален гас, при што од величината за притисокот изразена во atm, ги изоставаме единиците и ги користиме бројните вредности како вредности за активитети.
- За *растворени суспензии во водни раствори* претпоставуваме дека интермолекуларните или интерјонските интеракции се занемарливи (тоа е случај кога

растворот е разреден); тогаш ги користиме само бројните вредности на моларноста (односно количествена концентрација изразена во mol/L) како вредности за активитети.

Пример 17.8

Напиши израз за константата на рамнотежа, K_{eq} , за оксидација на хлоридни јони со мангандиоксид во кисела средина:



СТРАТЕГИЈА

Најпрво ќе го напишеме изразот за K_{eq} користејќи активитети (a), а потоа ќе ги замениме бројните вредности на соодветните величини според конвенцијата која штотуку ја воведовме.

РЕШЕНИЕ

Почнуваме со равенката

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \times a_{\text{Cl}_2} \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{a_{\text{MnO}_2} \times (a_{\text{H}^+})^4 \times (a_{\text{Cl}^-})^2}$$

При заменување на вредностите за активитети ги применуваме горните правила:

1. Активитетот за $\text{MnO}_2(\text{s})$ е единица, и тој може да изостане
2. За јонските супстанции Mn^{2+} , H^+ и Cl^- ќе ги користиме бројните вредности на нивните моларни концентрации.
3. За $\text{Cl}_2(\text{g})$ активитетот ќе биде заменет со бројната вредност на парцијалниот притисок.
4. Бидејќи водата ја има во голем вишок во растворот, нејзиниот активитет ќе биде еднаков со оној на чистата вода, односно $a = 1$.

Со овие замени добиваме

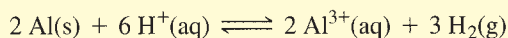
$$K_{eq} = \frac{[\text{Mn}^{2+}](P_{\text{Cl}_2})}{[\text{H}^+]^4[\text{Cl}^-]^2}$$

ПРОЦЕНА

Да забележиме дека изразот за K_{eq} содржи и концентрации и парцијални притисоци. Тој не е идентичен ниту со изразот за K_c , ниту со K_p .

ВЕЖБА 17.8А

Напиши израз за K_{eq} за реакцијата



ВЕЖБА 17.8Б

Напиши равенка за растворувањето на магнезиумхидроксид во кисел раствор и потоа напиши го изразот за K_{eq} .

Пресметување на константата на рамнотежа, K_{eq}

Сега сме подготвени да примениме повеќе начини за пресметување на константата на рамнотежа, K_{eq} , и да го толкуваме нејзиното значење. Да ја пресметаме K_{eq} за испарувањето на водата при 25 °C, за што претходно напишавме



Ќе почнеме со преуредување на изразот $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ со

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Сега ги заменуваме вредностите за ΔG° , R и T . При ова, вредноста за ΔG° ја изразуваме не во kJ, како што е зададена во горната равенка, туку во килоџули врз мол, 8,590 kJ/mol. Единиците kJ/mol означуваат дека бројната вредност за ΔG° се однесува на стехиометриски

количества на учесниците во реакцијата, прикажана со израмнета хемиска равенка (односно, стехиометриските коефициенти ги означуваат количествата на учесниците)*.

Конечно, ја претвораме оваа вредност во $8,590 \times 10^3 \text{ J/mol}$ за соодветно користење на сите единици во изразот:

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-8.590 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -3.465$$

$$K_{\text{eq}} = e^{-3.465} = 0.0313$$

Сега да го напишеме изразот за водата за нејзината рамнотежа течност - гас. Според договорот за активитети, активитетот на $\text{H}_2\text{O(l)}$ е $a = 1$, и соодветниот израз за K_{eq} е

$$K_{\text{eq}} = P_{\text{H}_2\text{O(g)}} = 0.0313$$

што ни кажува дека рамнотежниот парен притисок на водата при 25°C е $0,0313 \text{ atm}$ ($23,8 \text{ mmHg}$). Оваа пресметана вредност за парниот притисок е идентична со експериментално измерената вредност што е дадена во табелата 11.2.

Пример 17.9

Опреди ја вредноста за K_{eq} при 25°C за реакцијата $2 \text{ NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

СТРАТЕГИЈА

Наша прва задача е да ја определиме вредноста за ΔG° од податоците во табелата во додатокот В за стандардните слободни енергии на формирање. Потоа може да ја пресметаме вредноста за K_{eq} користејќи го изразот (17.12)

РЕШЕНИЕ

Стандардните слободни енергии на формирање на $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ и $\text{NO}_2(\text{g})$ преземени од Додатокот В ги заменуваме во изразот (17.9).

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] - 2 \times \Delta G_f^\circ[\text{NO}_2(\text{g})]$$

$$\Delta G^\circ = \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \times \frac{97.82 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} \right) - \left(2 \text{ mol NO}_2 \times \frac{51.30 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NO}_2} \right)$$

$$= -4.78 \text{ kJ}$$

Потоа ги менуваме единиците за ΔG° од kJ во J/mol и ги запишуваме другите потребни величини во изразот (17.12). Потоа, го преуредуваме изразот (17.12) за да ја пресметаме K_{eq} .

$$\Delta G^\circ = -4780 \text{ J mol}^{-1}, R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \text{и} \quad T = 298.15 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-4780 \text{ J mol}^{-1})}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 1.93$$

$$K_{\text{eq}} = e^{1.93} = 6.9$$

ПРОЦЕНА

Во овој проблем, вредноста за ΔG° е негативна, и оттука вредноста на $\ln K_{\text{eq}}$ мора да е поголема од 1. Ако ја направевме вообичаената и честа грешка, при што да го забравевме минусот пред изразот на десната страна во равенката (17.12), вредноста за K_{eq} ќе испаднеше помала од 1 (односно $e^{-1.93} = 0,145$).

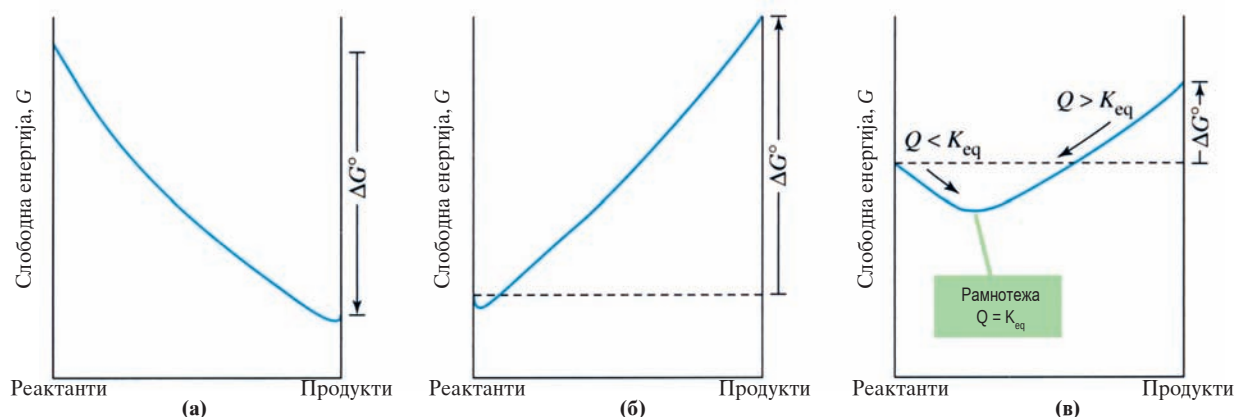
ВЕЖБА 17.9А

Искористи ги податоците од додатокот В за да ја определиш K_{eq} при 25°C за реакцијата $2 \text{ HgO(s)} \rightleftharpoons 2 \text{ Hg(l)} + \text{O}_2(\text{g})$

ВЕЖБА 17.9Б

Искористи ги податоците од додатокот В за да ја определиш K_{eq} при 25°C за реакцијата $2 \text{ NO(g)} + \text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{ NOBr(g)}$. Ако NO(g) при 1 atm реагира со вишок $\text{Br}_2(\text{l})$, колкав ќе биде парцијалниот притисок на NO(g) и NOBr(g) во рамнотежата?

*Во изразот равенка $2 \text{ O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{ O}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -326.4 \text{ kJ/mol}$, вредноста за ΔG° се однесува специфично на реакција во која 2 мола озон даваат 3 мола кислород. Ако користиме равенка $\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3/2 \text{ O}_2(\text{g})$, тогаш вредноста за ΔG° е равенка $= -1/2 \times 326.4 = -163.2 \text{ kJ/mol}$. Да забележиме дека константата на рамнотежа за втората равенка ќе биде квадратен корен од онаа за првата равенка.



▲ СЛИКА 17.11 ΔG° и насока на одвивање на спонтаната промена

(а) Ако ΔG° е големо и негативно: рамнотежата е значително поместена на десната страна и реакцијата практично оди докрај. (б) ΔG° е големо и позитивно: рамнотежата е значително поместена на левата страна и реакцијата практично не се одвива. (в) ΔG° не е ниту голема ниту мала вредност, која е позитивна и негативна вредност. Точката на рамнотежа е некаде на средината на реакцискиот профил. Ако $Q < K_{eq}$, вкупната реакција се одвива кон продуктите. Ако $Q > K_{eq}$, вкупната реакција се одвива во обратна насока.

Значење на знакот и величината на ΔG°

Во Глава 14 (стр. 586) видовме дека врз основа на величината на константата на рамнотежа може приближно да се оцени дали реакцијата под (а) би одела докрај, (б) дали воопшто би се одвивала, или (в) би постигнала состојба на рамнотежа што може да се опише со вредноста на K_{eq} . Сега, имајќи ја равенката (17.12) за врска помеѓу K_{eq} и ΔG° ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

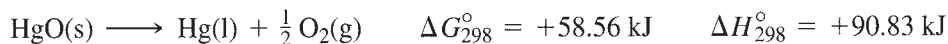
само вредноста за ΔG° може да се користи за процена на горните три можности. На сликата 17.11 нацртаваме три реакциски профили што покажуваат како се менува слободната енергија, тргнувајќи од реактанти во нивната стандардна состојба, на левата страна, до продукти во нивната стандардна состојба, на десната страна. Минимумот на реакцискиот профил ја прикажува состојбата на рамнотежа. Овој минимум може да биде постигнат тргнувајќи од која било страна, од десно (од реактанти кон продукти), или од лево (од продукти кон реактанти), во зависност од вредноста на Q . Штом ќе биде постигнат овој минимум, вкупната реакција повеќе не се придвижува по должината на реакцискиот профил.

Во случајот (а) на сликата 17.11, слободната енергија на продуктите е многу помала од онаа на реактантите. Разликата помеѓу нив - промената на стандардната слободна енергија ΔG° - е голема негативна вредност, и реакцијата е толку поместена надесно, што велиме дека таа оди докрај, односно до целосно трошење на реактантите и нивно претворање во продукти. Во случајот (б), ситуацијата е обратна: слободната енергија на продуктите е поголема од онаа на реактантите, промената на стандардната слободна енергија е голема позитивна вредност и рамнотежата е толку поместена налево, што велиме дека реакцијата воопшто не се одвива. Во случајот (в), разликата во слободната енергија на реактантите и продуктите е мала и рамнотежата лежи некаде во внатрешноста на реакцискиот профил.

Не може прецизно да се каже што значи „голема“, а што „мала“ вредност на ΔG° . Меѓутоа, општо се смета доколку ΔG° е неколку стотици килоџули на мол и е негативна вредност, тогаш реакцијата практично оди докрај. Ако ΔG° е неколку стотици килоџули на мол и е негативна вредност, тогаш реакцијата практично не се одвива. Кога ΔG° е негативна или позитивна вредност, која е блиска до нула, тогаш мора да се извршат пресметки карактеристични за хемиска рамнотежа.

Спрегнати реакции

Да го разгледаме разложувањето на жива(II)оксидот:



Бидејќи во реакцијата тргнувајќи од цврста се создава гасовита супстанција, ентропијата расте, $\Delta S^\circ > 0$. Кога $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ > 0$, директната реакција е фаворизирана при повисока температура (случај 3 во табелата 17.1). Бидејќи ΔG_{298}° не е особено голема вредност, реакцијата во која се добива $\text{O}_2(\text{g})$ при 0.25 atm станува спонтанa при околу 500 °C. (0.25 atm е малку повисок притисок од парцијалниот притисок на $\text{O}_2(\text{g})$ во атмосферата.) Оваа



Активност за енергетски дијаграми и рамнотежни константи



Термодинамика и живите организми

Во живите организми, енергијата што е складирана во храната - потенцијална енергија - се претвора во кинетичка енергија на движењето, енергија што ги овозможува дишењето, погирањето, виткањето на палците итн. Како се случуваат овие енергетски претворања? Дали тие се покоруваат на законите на термодинамиката?

Реакција при која опаѓа слободната енергија се нарекува *егзергона* ($\Delta G < 0$), а онаа при која слободната енергија расте, *ендергона* ($\Delta G > 0$). Во живите организми се одвиваат егзергони реакции за одржување на животните процеси, но исто така мора да се одвиваат и ендергони процеси за складирање на слободната енергија, која потоа се користи за егзергоните реакции.

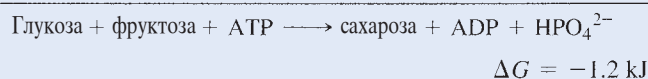
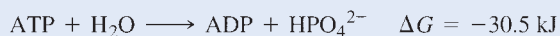
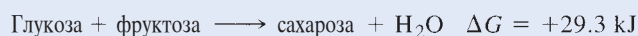
Во живите организми, сложените молекули, како што се протеините и ДНК, се добиваат со синтеза од поедноставни молекули. Овие процеси обично одат со намалување на ентропијата ($\Delta S < 0$), пораст на енталпијата ($\Delta H > 0$) и, соодветно, со пораст на слободната енергија ($\Delta G > 0$):

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

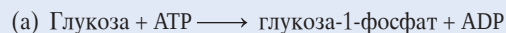
Очекуваме овие процеси да не бидат спонтани; но како овие есенцијално важни процеси се одвиваат во насока што не е природна?

Да го разгледаме следново: ако фрлиш книга, таа ќе падне на подот - спонтан процес. Книгата нема да се врати од подот назад во твојата рака - тоа не е спонтан процес. Но да претпоставиме дека книгата на подот е поврзана со јаже, преку камара, со друга поголема книга. Сега, кога би го ослободиле јажето и кога би дозволиле поголемата книга да падне, тоа ќе ја повлече нагоре помалата книга (види ја сликата 17.12). Спонтаниот процес (паѓањето на поголемата книга) го овозможува одвивањето на неспонтаниот процес (подигањето на помалата книга). Ова е спрегнат процес, аналогно на спрегнатите хемиски реакции.

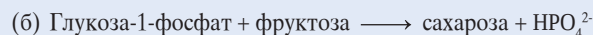
Реакцијата во која растенијата создаваат сахароза од едноставните шеќери глюкоза и фруктоза е процес со позитивна вредност на ΔG , што значи дека реакцијата е ендергона. Реакцијата мора да е спрегната со некоја друга реакција што е егзергона, како што е хидролизата на АТР (аденозин трифосфат) до АДФ (аденозин дифосфат). Збирот на двете реакции резултира со $\Delta G < 0$:



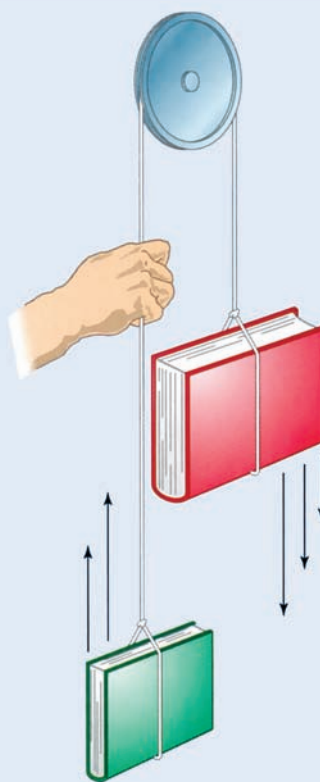
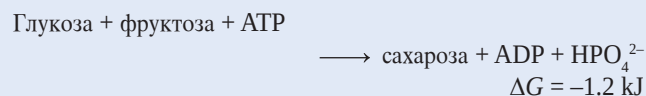
Реакциите се спрегнати преку интермедиерот глюкоза-1-фосфат. Прво, АТР реагира со глюкоза при што се формира интермедиерот, при што дел од енергијата веќе складирана во хемиските врски на АТР се пренесува во врските на интермедиерот:



Кога интермедиерот реагира со фруктозата, зачуваната енергија се пренесува до молекулата на сахарозата:



Интермедиерот, глюкоза-1-фосфатот, се поништува во вкупната равенка при собирањето на равенките [(a) + (b)]:

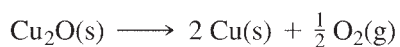


◀ СЛИКА 17.12 Аналогија со спрегнати реакции

Ако помалата книга не е поврзана со јаже со поголемата книга, тогаш помалата книга нема да се подигне нагоре, бидејќи такво движење не е спонтан процес. Кога ќе биде поврзана со јажето со поголемата книга што паѓа надолу (спонтан процес), помалата книга ќе се подигне нагоре. Спрегнатиот процес е спонтан.

поволна термодинамика на реакцијата му овозможила на Јозеф Пристли (Joseph Priestley) (1733-1804) да го изолира кислородот во 1774 г. само со загревање жива(II)оксид.

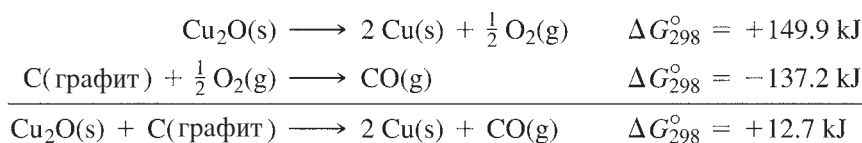
Сега да ја разгледаме реакцијата во која бакар(I)оксид се разложува до метален бакар и гасовит кислород:



$$\Delta G_{298}^\circ = +149.9 \text{ kJ} \quad \Delta H_{298}^\circ = +170.7 \text{ kJ}$$

Овде, ΔG° е значително попозитивна вредност отколку за жива(II)оксидот. Оттука, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ мора да се загрева на многу повисока температура отколку $\text{HgO}(\text{s})$, односно на 2.500°C , за да почне спонтано разложување при стандардни услови. Оттука, не е лесно да се добие метален бакар со едноставно загревање на оксидот.

Но да претпоставиме дека го загреваме $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ во присуство на јаглерод. Јаглеродот реагира со кислородот што се ослободува со разложувањето на $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$. Во овој систем може да ги разгледуваме покрај поединечните реакции, може да зборуваме и за една вкупна реакција. Вкупната равенка ја добиваме со собирање на двете равенки, а и вредноста за ΔG за вкупната реакција ја добиваме со собирање на поединечните вредности за ΔG . Ова е идентичен начин како оној што го користиме при пресметувањето на вредноста за ΔH со примената на Хесовиот закон (Глава 6.6):



Вкупната реакција не е спонтанa при 298 K, но е многу поблиску до спонтан процес отколку реакцијата на разложување на оксидот во отсуство на јаглерод. Оваа реакција станува спонтанa при 100°C ; сепак, да напоменеме дека при индустриското производство на бакар се користат многу повисоки температури.

Кога станува збор за комбинација на едноставни реакции, при што се добива некоја вкупна реакција, се користи терминот **спрегнати реакции**. Меѓутоа, терминот најчесто се однесува на комбинација од една спонтанa и една неспонтанa реакција, при што вкупната реакција е спонтанa.

17.7 Зависност на ΔG° и K_{eq} од температурата

Досега воспоставивме критериуми за спонтаност на процесите и направивме голем број квалитативни и квантитативни процени само врз основа на следниве две равенки:

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Но се чини дека овде постои едно сериозно ограничување. Сите досегашни квантитативни пресметки се однесуваа на 25°C , бидејќи табеларните термодинамички величини главно се однесуваат на оваа температура. Сепак, од практични цели, знаеме дека многу реакции мора да се одвиваат при многу други различни температури.

За да ја определиме константата на рамнотежа при различни температури, ќе претпоставиме дека ΔH и ΔS не се менуваат значително со температурата. (Да се потсетиме дека оваа претпоставка ја сретнавме и во сликата 17.8.) Покрај ова, ќе претпоставиме дека вредностите за ΔH° и ΔS° за 25°C важат и за другите температури. Оваа претпоставка е сосема прифатлива, бидејќи стандардните енталпии на формирање, како и стандардните моларни ентропии на сите реактантите и продуктите се менуваат практично на идентичен начин со температурата.

Сега ќе ја покажеме процедурата за изведување израз што ја поврзува K_{eq} со температурата.

За да ја определиме вредноста за ΔG° , ќе ги искористиме вредностите за ΔH° и ΔS° за 25°C и ќе ја внесеме вредноста на бараната температура во равенката (17.8)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Потоа, за да ја определиме вредноста за K_{eq} при определена температура, ќе ја искористиме релацијата помеѓу стандардната слободна енергија и константата на рамнотежа, односно равенката (17.12).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Бидејќи најчесто сакаме да ја определиме вредноста за K_{eq} , ќе ги комбинираме равенките (17.8) и (17.12) во една равенка што ја поврзува K_{eq} со температурата.

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Со преуредување, добиваме равенка што ни овозможува да ги користиме вредностите за енталпијата и за ентропијата при 25 °C за пресметување на K_{eq} при определена температура.

Ако претпоставиме дека ΔH° и ΔS° се константни вредности за определен температурен интервал, изразот $\Delta S^\circ/R$ може да го сметаме за константа и равенката да ја напишеме во познатиот облик ($y = mx + b$).

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{константно} \quad (17.13)$$

Ако ја претставиме графички зависноста на $\ln K_{\text{eq}}$ како функција од $1/T$, добиваме права со наклон $-\Delta H^\circ/R$ и отсечок $\Delta S^\circ/R$. Најдобар тест за проверка на претпоставката дека ΔH° и ΔS° се независни од температурата е да направиме график со неколку вредности за константите на рамнотежа при различна температура и да се види дали при тоа се добива права. Ова е прикажано на сликата 17.13.

Со методот прикажан во додатокот А, равенката (17.13) може да се замени со

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.14)$$

Забележи ја сличноста помеѓу Вантхофовата и Арениусовата равенка што ја сретнавме во главата 13.

Оваа равенка, наречена Вантхофова (van't Hoff) равенка, ги поврзува рамнотежните константи K_{eq} за две температури. Вредноста за температура T_1 е K_1 , а за T_2 е K_2 . Во овој израз, ΔH° е промена на стандардната енталпија, а R е гасна константа.

Ако рамнотежата е воспоставена помеѓу течност или цврста супстанција и нејзините пари, тогаш константата на рамнотежа е еднаква на притисокот на парите. Оттука, можеме K (константата на рамнотежа) да ја замениме со P (притисок на парите), а наместо ΔH° да пишуваме $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ (промена на стандардната енталпија на испарување, заб. на прев.) или $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ (промена на стандардната енталпија на субlimација, заб. на прев.). Добиената равенка во овој случај се нарекува *Клаузиус-Клајепронова* (Clausius-Clapeyron) равенка:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.15)$$

Испарување

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17.16)$$

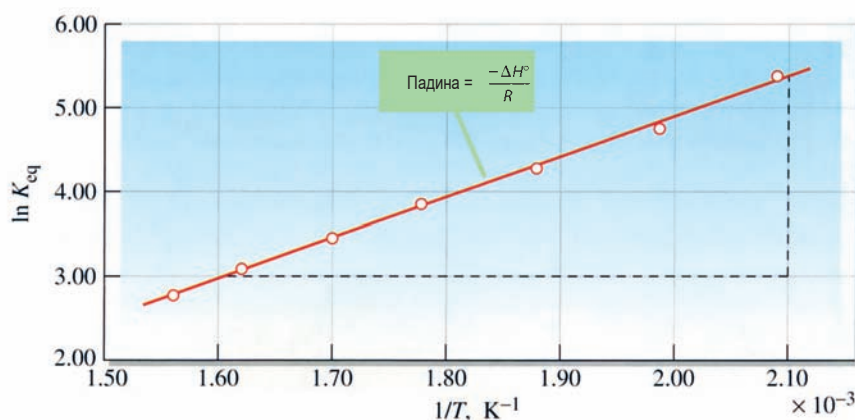
Сублимација

Забелешка при решавањето

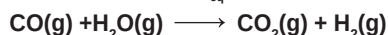
При решавањето задачи, Вантхофовата равенка може да биде напишана и во следниве облици:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$



▲ СЛИКА 17.13 Температурна зависност на K_{eq} за реакцијата

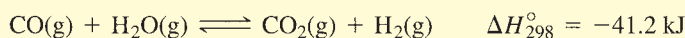


Вредноста за ΔH° определена од наклонот на правата е околу -40 kJ, што е многу блиску до вредноста -41.2 kJ, колку што изнесува ΔH_{298}° дадена во табелата во додатокот В. Некои од вредностите што се користени за цртање на графикот се дадени подолу.

T, K	1/T	K_{eq}	$\ln K_{\text{eq}}$
478	2.09×10^{-3}	210	5.35
533	1.88×10^{-3}	73	4.29
588	1.70×10^{-3}	31	3.43
643	1.56×10^{-3}	16	2.77

Пример 17.10

Да ја разгледаме следнава реакција при 298 K:



Опреди ја вредноста за K_{eq} при 725 K.

СТРАТЕГИЈА

Графикот што ја прикажува зависноста на K_{eq} како функција од $1/T$ се однесува на реакцијата прикажана на сликата 17.13. Од графикот не можеме да ја определиме вредноста за $\ln K_{eq}$ при $1/T = 1/725 \text{ K}$, бидејќи оваа температура е надвор од опсегот на вредности за кој е нацртан графикот. Но може да ги искористиме податоците дадени во текстот на сликата 17.13 за определување на K_1 и T_1 вредностите што ни се потребни за примена на равенката (17.14). Другите потребни вредности за примена на оваа равенка се дадени во задачата.

РЕШЕНИЕ

Да претпоставиме дека вредностите што сме ги избрале за примена на Вантхофовата равенка се следниве:

$$K_2 = ? \quad T_2 = 725 \text{ K} \quad \Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ = -41.2 \text{ kJ/mol}$$

$$K_1 = 16 \quad T_1 = 643 \text{ K}$$

Оттука, според равенката (17.14), решението за K_2 е:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{(-41.2 \times 1000) \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{643 \text{ K}} - \frac{1}{725 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -4.96 \times 10^3 \text{ K} \times (1.56 \times 10^{-3} - 1.38 \times 10^{-3}) \text{ K}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -0.89$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-0.89} = 0.41$$

$$K_2 = 0.41 \times K_1 = 0.41 \times 16 = 6.6$$

ПРОЦЕНА

Да спомнеме дека од табелата прикажана на сликата 17.13 се гледа дека вредноста за K_{eq} постепено се намалува со порастот на температурата. Бидејќи T_2 е поголема од највисоката вредност зададена во табелата, K_2 мора да има вредност помала од 16. Оттука, пресметаната вредност од 6,6 се чини дека е прифатливо точна. При решавањето, за да не се направи случајна грешка при пресметувањето на резултатот со калкулатор, најдобро е вредноста на изразот $(1/T_1 - 1/T_2)$ да биде запаметена во калкулаторот, отколку настрана да бидат запишувани вредностите за одделните реципрочни температури од $1,56 \times 10^{-3}$ и $1,38 \times 10^{-3}$ кои се добиваат при решавањето на задачата.

ВЕЖБА 17.10А

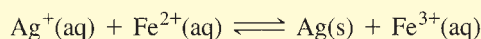
Во примерот 17.9 ја определивме вредноста за K_{eq} при 25 °C за реакцијата $2 \text{ NO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$. Колкава е вредноста за K_{eq} за оваа реакција при 65 °C? (Помош: Мора да ги користиш табеларните вредности за вредноста на ΔH° .)

ВЕЖБА 17.10Б

При 25 °C, парниот притисок на водата е 23,8 mmHg, а енталпијата на испарување е 44,0 kJ/mol. Искористи ја Клаузиус-Клапејроновата равенка за пресметување на парниот притисок на водата при 40,0 °C. Спореди го твојот резултат со податоците во табелата 11.2.

Сеопфатен пример

Отпадното сребро од фотографските раствори или други лабораториски раствори може повторно да се добие во облик на чист метал со соодветна редокс-реакција. Вкупно 100 mL примерок од ваков раствор содржи 0,200 M $\text{Ag}^+\text{(aq)}$ и 0,0200 M $\text{Fe}^{3+}\text{(aq)}$ јони. Во растворот се додава доволно железо(II)сулфат за да се постигне концентрација на $\text{Fe}^{2+}\text{(aq)}$ од 0,200 M. Кога ќе се воспостави хемиската рамнотежа при 25 °C, колку молави цврсто сребро ќе бидат присутни во системот?

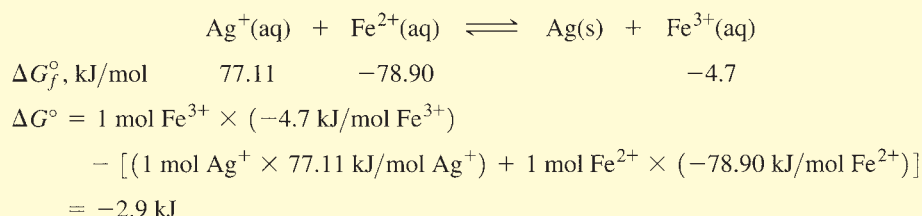


СТРАТЕГИЈА

Ag(s) мора да се добие од Ag⁺(aq) јоните коишто се присутни во почетокот од реакцијата. Ќе ја определиме вредноста за [Ag⁺] во услови на рамнотежа, и количеството на Ag(s) ќе го пресметаме како разлика [Ag⁺]_{init} – [Ag⁺]_{equil} *. Главницата на пресметката треба да се направи според ICE-форматот, кој првпат беше образложен во главата 14. Но најпрво ни е потребна вредноста за K_{eq} за соодветната реакција. Бидејќи оваа вредност не е зададена, мора да ја искористиме равенката (17.12) што ја дава врската помеѓу K_{eq} и ΔG°. Вредноста за ΔG° може да ја определиме врз основа на податоците од додатокот В. Во изведувањето на решението, ќе одиме по обратен редослед од оној што го опишавме овде.

РЕШЕНИЕ

За определување на ΔG° ги пишуваме соодветните податоци од додатокот В под хемиската равенка, а потоа ја применуваме равенката (17.9).



Потоа, вредноста за ΔG° ќе ја замениме во равенката (17.12) за да ја пресметаме ln K_{eq}.

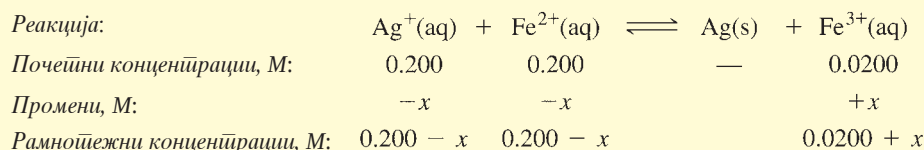
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{и} \quad \ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{2900 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 1.2$$

Вредноста за K_{eq} ќе ја определиме со степенување на претходниот израз.

$$K_{\text{eq}} = e^{\ln K_{\text{eq}}} = e^{1.2} = 3.3$$

Со пресметување на Q_c, може да определиме на која страна се насочила рамнотежната реакција. Иако во овој случај тоа не е неопходно. Бидејќи во почетокот не постои метално сребро, реакцијата мора да оди на десната страна за да се формира метално сребро. Сега ги внесуваме концентрациите на растворите во ICE-табелата.



Потоа ги заменуваме вредностите за рамнотежните концентрации во изразот за K_{eq} и ја преуредуваме равенката да добие вообичаен облик на квадратна равенка.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.0200 + x}{(0.200 - x)^2} = \frac{0.0200 + x}{0.0400 - 0.400x + x^2} = 3.3$$

$$0.0200 + x = 0.13 - 1.3x + 3.3x^2$$

$$3.3x^2 - 2.3x + 0.11 = 0$$

Сега ја решаваме квадратната равенка по x, водејќи сметка дека x мора да биде помало од 0.200.

$$x = \frac{2.3 \pm \sqrt{(2.3)^2 - 4 \times 0.11 \times 3.3}}{2 \times 3.3} = \frac{2.3 \pm \sqrt{5.3 - 1.5}}{6.6} = \frac{2.3 \pm 1.9}{6.6} = 0.06$$

Потоа ги определуваме рамнотежни-те концентрации на јоните.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.200 - x = 0.200 - 0.06 = 0.14 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.0200 + x = 0.0200 + 0.06 = 0.08 \text{ M}$$

Конечно, може да го определиме бројот молеви на Ag(s) истиснати од растворот, преку разликата од почетната и рамнотежната концентрација, помножена со волуменот на растворот.

$$\begin{aligned} ? \text{ mol Ag(s)} &= ([\text{Ag}^+]_{\text{init}} - [\text{Ag}^+]_{\text{equil}}) \times 0.1000 \text{ L} \\ &= (0.200 - 0.14) \text{ mol/L} \times 0.1000 \text{ L} \\ &= 0.006 \text{ mol Ag(s)} \end{aligned}$$

ПРОЦЕНА

При изборот на правилен корен на квадратната равенка што има реално физичко значење, бевме водени од фактот дека x < 0.200. Односно, [Ag⁺] во услови на рамнотежа е (0.200 – x) M; покрај другото, вредноста за x мора да е позитивна. Вредноста што треба да се отфрли е x = 0.6. За проверка, користејќи ги рамнотежните концентрации може да ја пресметаме вредноста за Q_c, која мора да е еднаква на K_{eq}. При ова, Q_c = 0.08/(0.14)² = 4. Ова е добро совпаѓање со K_{eq} = 3.3, со оглед на малата прецизност на пресметките. Малата прецизност доаѓа од вредноста на ΔG°, која ја пресметавме како разлика помеѓу два броја што беа речиси идентични.

* [Ag⁺]_{init} – почетна концентрација на сребрени јони; [Ag⁺]_{equil} – рамнотежна концентрација на сребрени јони, (заб. на прев.).

Преглед на основните концепти и клучни поими

17.1 Зошто да се изучува термодинамика? – Термодинамиката овозможува да се предвидат стабилноста на хемиските супстанции, досегот и насоката на хемиските реакции.

17.2 Спонтанна промена – Спонтан процес е оној што се одвива сам од себе, без влијание од надвор. Неспонтан процес е оној што не може сам да се одвива.

17.3 Концепт за ентропија – Ентропија, S , е мерка за распределбата на енергијата во рамките на системот. Промена на ентропијата, ΔS , е поврзана со промената на начинот на кој енергијата во системот се распределува низ енергетските нивоа што се на располагање во системот. Третиот закон на термодинамиката вели дека ентропијата на идеален кристал при 0 K може да се земе за нула. Ова служи како појдовна точка при експерименталното определување на стандардната моларна ентропија, која потоа се користи за пресметување на промените на ентропијата во текот на хемиските реакции.

Насоката на спонтанна промена е насока во која вкупната ентропија расте. Промената на вкупната ентропија, којашто е наречена и промена на ентропијата на универзумот, е сума од ентропијата на системот и ентропијата на околината:

$$\Delta S_{\text{унив}} = \Delta S_{\text{сст}} + \Delta S_{\text{окол}}$$

Според вториот принцип на термодинамиката, ентропијата на универзумот, $S_{\text{унив}}$, при спонтани процеси мора да се зголемува, односно, $\Delta S_{\text{унив}} > 0$.



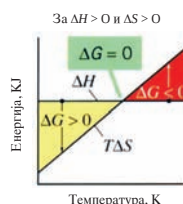
17.4 Слободна енергија и промена на слободната енергија – Гибсовата слободна енергија, G , се користи за опишување спонтан процес.

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

Промената на слободната енергија, ΔG , е еднаква на $-T\Delta S_{\text{унив}}$, и се однесува само на разгледуваниот систем, без да се води сметка за околината. Таа се дефинира со Гибсовата равенка:

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

За спонтан процес, при константна температура и притисок, ΔG мора да е негативна вредност. Во многу случаи, знакот на ΔG може да се определи од знакот на ΔH и ΔS .



17.5 Промени на стандардната слободна енергија, ΔG° – Промената на стандардната слободна енергија, ΔG° , може да се пресмета (1) со

замена на стандардните енталпии и инетропии, и термодинамичката температура во Гибсовата равенка, или (2) користејќи ги стандардните слободни енергии на формирање преку изразот

$$\Delta G^\circ = \left[\sum \nu_p \Delta G_f^\circ(\text{продукти}) \right] - \left[\sum \nu_r \Delta G_f^\circ(\text{реактанти}) \right]$$

17.6 Промена на слободната енергија и рамнотежа – Условот за рамнотежа е $\Delta G = 0$. Врз основа на овој услов, Трутоновото правило вели дека промената на ентропијата на испарување на неполарни течности во услови на рамнотежа е приближно константна:

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{тв}}} \approx 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

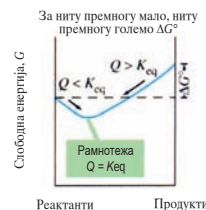
Промената на стандардната слободна енергија е особено корисна за опишување рамнотежа, бидејќи е поврзана со константата на рамнотежа, K_{eq} :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Еден од условите за применливоста на оваа равенка е изразот за K_{eq} да биде дефиниран преку бездимензионални величини наречени активитети. Но, наместо активитети, ние најчесто може да ги пишуваме само бројните вредности на моларноста (количествена концентрация со единица mol/L) за растворени супстанции, или бројните вредности за парцијалните притисоци за гасови изразени во атмосфери, и вредност 1 за чисти цврсти супстанции или течности.

Вредноста за ΔG° најчесто е доволна за да се определи (а) дали реакцијата би одела докрај (ΔG° е многу голема и негативна вредност), (б) дали реакцијата воопшто ќе се одвива (ΔG° е многу голема позитивна вредност), или пак (в) реакцијата се одвива до постигнување хемиска рамнотежа, при што може да се применат карактеристичните пресметки за рамнотежен хемиски систем (ΔG° не е многу голема позитивна или негативна вредност).

Понекогаш неспонтанна реакција може да се одвива доколку е комбинирана со некоја спонтанна реакција. Заедно, овие две спрегнати реакции резултираат со вкупна спонтанна реакција.



17.7 Зависност на ΔG° и K_{eq} од температурата – Вредностите за ΔG° , ΔH° и S° најчесто се табеларно прикажани за температура од 25 °C. За определување на K_{eq} при други температури, обично претпоставуваме дека ΔH° и ΔS° се независни од температурата. Со оваа претпоставка може да ја изведеме Вантхофовата равенка што ги поврзува константите на рамнотежа при две различни температури.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Треба да знаеш

Кога ќе го совладаш материјалот во оваа глава, ќе можеш:

- Да ја опишеш разликата помеѓу спонтани и неспонтани процеси;
- Да ги категоризираш секојдневните процеси како спонтани и неспонтани;
- Да ја дефинираш ентропијата како дисперзија на енергијата на системот низ расположливите микроскопски енергетски состојби на системот;
- Да ја поврзеш апсолутната ентропија со реверзибилната размена на топлина помеѓу системот и неговата околина;
- Да ги дефинираш вториот и третиот закон на термодинамиката;
- Да го опишеш влијанието на температурата врз фазните промени и ентропијата на системот;
- Да ја користиш равенката за промена на Гибсовата слободна енергија за предвидување на спонтаноста на хемиска реакција;
- Да ги опишеш разликите помеѓу ΔG и ΔG° ;

- Да ја пресметаш промената на стандардната слободна енергија врз основа на стандардната слободна енергија на формирање на реактантите и продуктите;
- Да ги знаеш условите и ограничувањата при кои може да се користи Трутоновото правило за ентропијата на испарување на течностите;
- Да пресметуваш ΔG° од K_{eq} , и обратно;
- Да пресметуваш ΔG при нерамнотежни услови од промената на стандардната слободна енергија и реакцискиот коефициент;
- Да ја опишеш врската помеѓу големината и знакот на ΔG° и положбата на хемиската рамнотежа;
- Да ги пресметаш промената на константата на рамнотежа со температурата, користејќи ја Вантхофовата равенка, и да ја пресметуваш промената на парниот притисок со температурата користејќи ја Клаузиус-Клапејроновата равенка.

Прашања за проверка на знаењето

- Врз основа на искуството, предвиди кој од следниве промени е спонтан: (а) поткиселување млеко, (б) добивање бакар од бакарна руда, (в) *рфосување на челична конзерва на влажен воздух. Објасни ги твоите предвидувања.
- Кое од следниве тврдења мора да е исполнето, за некоја реакција да се одвива спонтано:
 - Ентропијата на системот мора да расте.
 - Енталпијата на околината мора да расте.
 - Промената на слободната енергија мора да е негативна.
 - Вредноста на реакцискиот коефициент K_c мора да е поголема од константата на рамнотежа, K_{eq} .
- Која од следниве промени е проследена со зголемување, а која со намалување на ентропијата на системот: (а) мрзнење оцетна киселина, (б) сублимација на средство за бркање мушчици (парадихлоробензен ($C_6H_4Cl_2$)), (в) горење бензин.
- Зошто идејата за реверзибилен процес во термодинамиката е толку важна за концептот на ентропијата?
- Зошто промената на ентропијата на системот не е секогаш доволен услов за предвидување на спонтаноста на процесот?
- Што ни кажува вториот закон на термодинамиката за ентропијата?
- Што е во основата на третиот закон на термодинамиката?
- Зошто ги табелираме вредностите за стандардната ентропија на супстанциите, S° , наместо ентропијата на формирање, ΔS°_f , како што правиме за ΔH°_f и ΔG°_f ?
- Која од следниве супстанции очекуваш да има поголема апсолутна моларна ентропија при 25 °C: $NOF_3(g)$ или $NO_2F(g)$? Објасни.
- Промената на слободната енергија на реакцијата е мерка за:
 - количеството топлина оддадено кон околината.
 - насоката во која се одвива вкупната реакција.
 - порастот на степенот на молекуларен неред предизвикан со реакцијата.
 - колку брзо се одвива реакцијата.
- При која температура (ниска или висока) очекуваш една реакција да стигне најдалеку, ако таа се карактеризира со $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$?
- Какво е значењето на следниве величини за една реакција: (а) $\Delta G = 0$, (б) $\Delta G^\circ = 0$?
- За реакцијата, $Br_2(g) \longrightarrow 2 Br(g)$, која од следниве релации е точна при која било температура:
 - $\Delta H < 0$
 - $\Delta G < 0$
 - $\Delta S < 0$
 - $\Delta S > 0$
- Која од следниве супстанции не се покорува на Трутоновото правило:
 - бензен, C_6H_6
 - амонијак, NH_3
 - толуен, $C_6H_5CH_3$
 - јаглороддисулфид, CS_2
- Кое е значењето на изразот спрегнати реакции? За што се користат спрегнатите реакции?
- Во што се сличноста и разликата на константата на рамнотежа K_{eq} со K_c и K_p ?
- Како термодинамиката овозможува да биде пресметана вредноста на константата на рамнотежа, K_{eq} ?
- Ако за една реакција важи $\Delta G^\circ = 0$, тогаш кое од следниве равенства се однесува на реакцијата:
 - $\Delta H^\circ = 0$
 - $K = 0$
 - $\Delta S^\circ = 0$
 - $K = 1$

Проблеми

Неред, ентропија и спонтанa промена

- Дали очекуваш ентропијата да расте при одвивање на следниве реакции? Ако не може да се даде одговор само со разгледување на реакцијата, тогаш дај објаснување за тоа.
 - $CH_3OH(l) \longrightarrow CH_3OH(g)$
 - $N_2O_4(g) \longrightarrow 2 NO_2(g)$
 - $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$
 - $2 KClO_3(s) \longrightarrow 2 KCl(s) + 3 O_2(g)$
 - $CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_3COOH(s)$
 - $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2 NO(g)$
 - $N_2H_4(l) \longrightarrow N_2(g) + 2 H_2(g)$
 - $2 NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$
- Кој од следниве процеси има најголема апсолутна вредност за ΔS ? Кој процес треба да има најмала вредност? Објасни го твојот избор.
 - $H_2O(s, 1 \text{ atm}) \longrightarrow H_2O(l, 1 \text{ atm})$
 - $H_2O(s, 1 \text{ atm}) \longrightarrow H_2O(g, 4.58 \text{ mmHg})$
 - $C(\text{дијамант}, 1 \text{ atm}) \longrightarrow C(\text{графит}, 1 \text{ atm})$
 - $CO_2(g, 25 \text{ atm}) \longrightarrow CO_2(l, 25 \text{ atm})$
- Објасни ја ситуацијата на сликата 17.3, претпоставувајќи дека двете течности се вода и октан (C_8H_{18} , компонента на бензинот).
- Објасни што очекуваш да најдеш за крајната состојба на смесата.
- Аналогно на сликата 17.4, нацртај шема што ќе ја прикаже промената на ентропијата при (а) топење на цврста супстанција и (б) кондензација на пареа.
- Дадени се три продолженија на подолната реченица. Покажи што е грешно во нив и предложи точно нејзино продолжение. За еден процес да се одвива спонтанно
 - ентропијата на системот мора да расте.
 - ентропијата на околината мора да расте.
 - ентропијата на системот и на околината мора да расте.
- Објасни зошто:
 - некои егзотермички реакции не се одвиваат спонтанно.
 - некои процеси во кои ентропијата расте не се одвиваат спонтанно.
- При една атмосфера, јаглороддиоксидот се претвора од цврста во гасна фаза при 194,5 K. Нацртај график за јаглороддиоксид како оној прикажан на сликата 17.7 и дискутирај ги неговите особини во споредба со соодветните графици за водород и CH_3Cl .
- Разгледај ја следнава реакција

$$2 S(s, \text{ромбичен}) + Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(g)$$

Објасни зошто е тешко да се заклучи дали ΔS° е позитивна или негативна вредност врз основа на петте општи критериуми дадени на страница 719. Објасни зошто дополнителните општи критериуми дадени на страница 723 можат да помогнат при носење соодветен заклучок. Пресметај ја точната вредност на ΔS° врз основа на податоците од додатокот В.

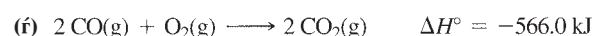
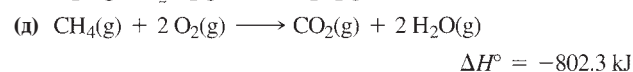
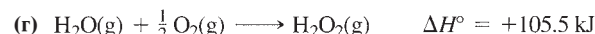
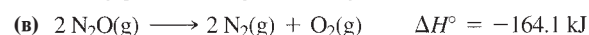
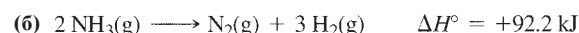
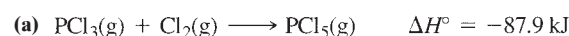
27. Еколошкиот проблем при користење конзерви од алуминиум е фактот што за нивното спонтано распаѓање во природна е потребно речиси бескрајно време. Дали може да кажеме дека распаѓањето на алуминиум во природната средина не е спонтан процес? Објасни.
28. Објасни зошто е тешко да се елиминира еколошкиот проблем со загадување на подземните води со растворливиот метил-*tert*-бутил етер, разгледувајќи ја промена на ентропијата.

Слободна енергија и спонтана промена

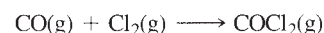
29. Објасни зошто е полесно да се користи промената на слободната енергија на системот како критериум за спонтана промена, отколку да се користи само промената на ентропијата.
30. Објасни зошто за реверзибилните процеси и директната и повратната реакција може да бидат спонтани, но притоа условите мора да бидат различни.
31. Направи цртеж сличен како на сликата 17.8 што одговара на случајот 1 од табелата 17.1. Објасни го значењето на цртежот во однос на предвидувањата дадени во табелата 17.1.
32. Направи цртеж сличен како на сликата 17.8 што одговара на случајот 2 од табелата 17.1. Објасни го значењето на цртежот во однос на предвидувањата дадени во табелата 17.1.
33. Дадени се три продолженија на подолната реченица. Покажи што е грешно во нив и предложи нејзино точно продолжение. *Промената на слободната енергија на реакцијата укажува*
- (а) дали реакцијата е ендотермна или екзотермна.
- (б) дали реакцијата е проследена со зголемување или со намалување на редот на молекуларно ниво.
- (в) дали рамнотежата на реакцијата е фаворизирана при ниска или висока температура.
34. Кон кој случај од табелата 17.1 може да се категоризираат најголем дел, ако не и сите, реакции на согорување? Објасни.
35. Наведи пример за фазна промена што е (а) неспонтан при ниска, а спонтан при висока температура, и (б) спонтан при ниска, а

неспонтан при висока температура. Колкава е рамнотежната температура во секој од овие случаи?

36. Дали очекуваш секоја од следниве реакции да биде спонтана при ниска, висока, или која било температура:

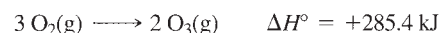


37. Следнава реакција е спонтанa при стандардни услови и собна температура.



За да не биде спонтанa, дали би ја зголемил или намалил температурата?

38. Дали очекуваш следнава реакција да биде спонтанa при стандардни услови и собна температура?

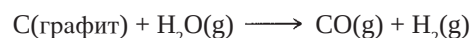


Каков ќе биде ефектот на промената на температурата врз спонтаноста на процесот? Објасни

Промена на стандардната слободна енергија

39. Користи ги податоците од додатокот В за да ја пресметаш вредноста на ΔG° за следниве реакции при 25 °C:
- (а) $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (б) $\text{CdO}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
40. Користи ги податоците од додатокот В за да ја пресметаш вредноста на ΔG° за следниве реакции при 25 °C:
- (а) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- (б) $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$
41. Користи ги податоците од додатокот В за да ги пресметаш вредностите на ΔH° и ΔS° при 295 K за следнава реакција. Потоа пресметај ја вредноста на ΔG° на два начина и спореди ги резултатите.
- $$\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$$

42. Користи ги податоците од додатокот В за да ги пресметаш вредностите на ΔH° и ΔS° при 295 K за следнава реакција. Потоа пресметај ја вредноста на ΔG° на два начина и спореди ги резултатите.



43. Зошто промената на стандардната слободна енергија, ΔG° , е толку важна при определување на спонтаноста на процесите, иако условите при одвивање на хемиските реакции вообичаено не се стандардни?
44. При кои услови ΔG за една реакција може да биде негативна вредност, иако ΔG° е позитивна вредност?

Промени на слободната енергија и рамнотежа

45. Прцени ја стандардна точка на вриење на хептан, C_7H_{16} , знаејќи дека при таа температура $\Delta H_{\text{исп}} = 31.69 \text{ kJ/mol}$.
46. Референтните книги ги даваат следниве вредности за хлороформ (трихлорметан) при 298 K: $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_2\text{Cl}(\text{l})] = -132.3 \text{ kJ/mol}$ и $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})] = -132.3 \text{ kJ/mol}$. Предвиди ја стандардната точка на вриење на хлороформ.

47. Стандардната точка на вриење на сулфурилхлоридот, $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ е 69.3 °C. Предвиди ја вредноста на $\Delta H_{\text{исп}}$ за сулфурилхлорид. Спореди го твојот резултат со резултатот од додатокот В.
48. Стандардната точка на вриење на $\text{Br}_2(\text{l})$ е 59.47 °C. Предвиди ја вредноста на $\Delta H_{\text{исп}}$ за бромот. Спореди го твојот резултат со резултатот од додатокот В.

49. При 850 K, за реакцијата $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, $\Delta G^\circ = -36.3 \text{ kJ}$. Колку изнесува **(а)** ΔG за рамнотежната смеса при 850 K и **(б)** колку е K_p за оваа реакција при 850 K?
50. При 765 K, $K_p = 46.0$ за реакцијата $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Колку изнесува **(а)** ΔG за рамнотежната смеса при 765 K и **(б)** ΔG° за оваа реакција при 765 K?
51. Напиши израз за K_{eq} за следниве реакции. Кој од тие изрази е соодветен со изразите за константите на рамнотежа што порано ги означивме како K_c , K_p , K_a , итн?
- (а)** $2 \text{NaHSO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$
(б) $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$
(в) $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
52. Напиши израз за K_{eq} за следниве реакции. Кој од тие изрази кореспондира со константите на рамнотежа што порано ги означивме како K_c , K_p , K_a , итн?
- (а)** $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$
(б) $\text{MgSO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$
(в) $\text{HCN}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$
53. Искористи ги податоците од додатокот В за определување на K_p при 298 K за следниве реакции:
- (а)** $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$
(б) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$
54. Искористи ги податоците од додатокот В за определување на K_p при 298 K за следниве реакции:
- (а)** $2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g})$
(б) $2 \text{NH}_3(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
55. За сублимацијата на нафатленот при 298 K важат следниве податоци: $\Delta S^\circ = 168.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $\Delta H^\circ = 73.6 \text{ kJ/mol}$. Пресметај го притисокот на пареите во рамнотежа со цврстиот нафтален при 298 K.



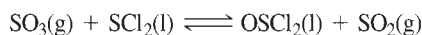
ΔG° и K_{eq} како функции од температурата

61. Следниве термодинамички податоци се однесуваат на температура од 298 K. Користејќи ги овие податоци и податоците од додатокот В, определи ја вредноста на K_{eq} при 45 °C за следнава реакција:



	$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	$S^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{SF}_4(\text{g})$	-763	299.6
$\text{CF}_4(\text{g})$	-925	261.6

62. Следнава реакција се користи за индустриско производство на тионилхлорид, супстанција што се користи во производството на пестициди:



Следниве термодинамички податоци се однесуваат на температура од 298 K. Користејќи ги овие податоци и податоците од додатокот В, определи ја температурата при која $K_{eq} = 1.0 \times 10^{15}$.

	$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	$S^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{SCl}_2(\text{l})$	-50.0	184
$\text{OSCl}_2(\text{l})$	-245.6	121

56. Следниве податоци се однесуваат на испарувањето на толуенот, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$ при 298 K: $\Delta S^\circ = 99.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $\Delta H^\circ = 38 \text{ kJ/mol}$. Пресметај го притисокот на пареите во рамнотежа со течниот толуен при 298 K.

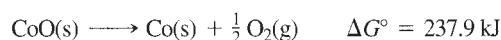
57. Во рамнотежната смеса на следнава реакција



при 345 °C определени се следниве количински удели: $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.320$, $x_{\text{CO}} = 0.0133$ и $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.347$. **(а)** Пресметај ја вредноста на ΔG° за оваа реакција при 345 °C. **(б)** Во која насока ќе се одвива вкупната реакција ако во почетокот на реакцијата се измешаат 0.085 mol CO, 0.112 mol H₂O, 0.145 mol CO₂ и 0.226 mol H₂ и реакцијата стигне до состојба на рамнотежа? **(в)** Определи го составот на рамнотежната смеса постигната во случајот наведен под (б).

58. За реакцијата, $\text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta G^\circ = -32 \text{ kJ}$ при 440 °C. **(а)** Колку изнесува K_p за оваа реакција при 440 °C? **(б)** Во која насока ќе се одвива вкупната реакција до постигнување на рамнотежа ако во почетокот на реакцијата $P_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.65 \text{ atm}$, $P_{\text{CH}_4} = 1.12 \text{ atm}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.52 \text{ atm}$. **(в)** Колкави се рамнотежните парцијални притисоци за рамнотежата под (б).

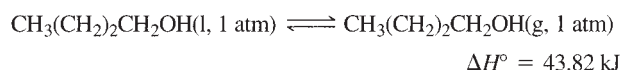
59. Дадена е реакцијата



Користејќи ги податоците од додатокот В, определи кој од следниве процеси треба да биде спрегнат со горната реакција за да таа биде спонтанна при стандардни услови и температура од 298 K: **(а)** оксидација на C(графит) до CO(g), **(б)** оксидација на H₂(g) до H₂O(g), **(в)** оксидација на CO(g) до CO₂(g)? Објасни.

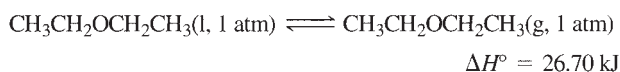
60. Користејќи ги податоците од додатокот В, **(а)** $\text{FeO}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$, **(б)** $\text{CaO}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$, или **(в)** $\text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$, определи кој од следниве процеси треба да се спрегне со оксидацијата на Al(s) до Al₂O₃(s) за да се добие вкупна реакција што е спонтанна при стандардни услови и температура од 298 K. Објасни.

63. Стандардна та точка на вриење на 1-бутанол е 117.8 °C.



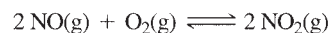
Пресметај ја точката на вриење на 1-бутанол кога атмосферскиот притисок е 747 mmHg.

64. Стандардната точка на вриење на диетилетер е 34.66 °C.



Пресметај го парниот притисок на диетилетер при 32.50 °C.

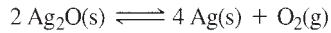
65. Користејќи ги вредностите од додатокот В, пресметај ја вредноста на K_p при 155 °C за следнава реакција:



66. Користејќи го додатокот В, пресметај ја вредноста на K_{eq} при 375 °C за реверзибилната реакција во која сулфурводородот и јаглероддиоксид реагираат при што се добиваат гасовита вода и карбонилсулфид, COS(g).

67. Со податоците од додатокот В пресметај ја стандардната точка на вриење на јаглеродтетрахлорид.

68. Со податоците од додатокот В, пресметај ја температурата при која парниот притисок на $P_4(g)$ создаден со сублимација на цврстиот црвен фосфор е 1 atm.
69. Со помош на додатокот В, определи ја температурата на која мора да се загрее $Ag_2O(s)$ за да се добие $O_2(g)$ при рамнотежен парцијален притисок од 0,21 atm, вредност еднаква со парцијалниот притисок на кислород во атмосферата.



Дополнителни проблеми

Задачите означени со * може да бидат потешки од другите.

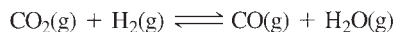
71. На сликата 17.5 е прикажана реверзибилна експанзија на гас. Дали е реверзибилна експанзијата на гас прикажана на сликата 6.8? Објасни.
- *72. Во неколку претходни ситуации претпоставивме дека ΔH° и ΔS° се менуваат незначително со температурата. Зошто таа претпоставка не можеме да ја направиме за ΔG° ? Ако претпоставиме дека ΔH°_{298} и ΔS°_{298} не се менуваат со температурата, дали е можно да претпоставиме дека една реакција што не е спонтанa при стандардни услови може да биде спонтанa и при некоја повисока и при некоја пониска температура? Објасни.
73. Подреди ги следниве супстанции според степенот на отстапување од Трутоновото правило, тргнувајќи од најголемото и одејќи кон најмалото отстапување: (а) $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, (б) CH_3CHO , (в) CH_3CH_2OH , (г) $CH_3(CH_2)_6CH_3$. Објасни.
74. Дали постои сличност во влијанието на температурата врз рамнотежата, што квалитативно го предвидовме во главата 14, и влијанието на температурата врз K_{eq} , што беше дискутирано во Глава 17.7?
- *75. За процесот на разложувањето на $NaHCO_3(s)$ определи ја температурата при која вкупниот притисок на создадените гасови над цврстата супстанција ќе биде 1 atm.



76. Парниот притисок на хидразин, N_2H_4 , при 35,0 °C е 25,7 mmHg; при 50,0 °C тој е 57,0 mmHg. Пресметај ја промената на стандардната слободна енергија на испарувањето при 25,0 °C, и пресметај ја попрецизно истата величина користејќи ги податоците во додатокот В.



- *77. Гасна смеса во услови на хемиска рамнотежа при 727 °C содржи 0,276 mol H_2 , 0,276 mol CO_2 , 0,224 mol CO и 0,224 mol H_2O .



- (а) Колкава е вредноста на ΔG° при 727 °C? (б) Во која насока ќе се одвива вкупната реакција ако се измешаат 0,0500 mol CO_2 , 0,0700 mol H_2 , 0,0400 mol CO и 0,0850 mol H_2O ? (в) Определи го составот на гасната смеса дадена под (б) во услови на хемиска рамнотежа.

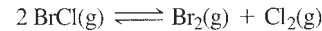
- *78. Кога етан ќе се пропушти над катализатор при 900 K и 1 atm делумно се разложува до етилен и водород.



Пресметај го количинскиот удел на $H_2(g)$ во реакционата смеса.

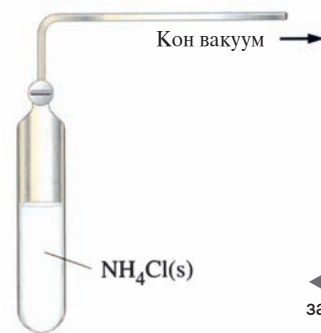
79. Подолу следуваат вредностите за K_p при различни температури за следнава реакција: $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$. При 800 K, $K_p = 9,1 \times 10^2$; при 900 K, $K_p = 4,2 \times 10^1$; при 1000 K, $K_p = 3,2$; при 1100 K, $K_p = 0,39$ и при 1170 K $K_p = 0,12$. Нацртај график од кој може да се пресмета вредноста на ΔH° за оваа реакција.
- *80. Ултрасилен систем за вакуум може да го намали притисокот до вредност 10⁻⁹ mmHg. Дали сметаш дека е можно да се постигне ваков висок вакуум при 25 °C ако во системот е присутен примерок од $NH_4Cl(s)$ (погледни го цртежот). Ако не е можно, тогаш дали

70. Рамнотежата за следнава реакција се воспоставува при 60,0 °C.



Ако почетниот притисок на $BrCl(g)$ е 1,00 atm, колку изнесува рамнотежниот парцијален притисок на $BrCl(g)$?

ултранискиот притисок може да се постигне со промена на температурата? Објасни.



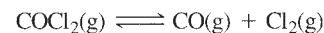
◀ Цртеж за задачата 80.

81. Користи ги податоците од додатокот В, заедно со моларната енталпија на кристализација на живата, која изнесува 2,30 kJ/mol при точката на топење од -38,86 °C, за да го пресметаш парниот притисок на живата при температурата на сублимација на сувиот мраз [$CO_2(s)$], која изнесува -78,5 °C.
- *82. Цијановодород се произведува во големи количества при производството на пластика. Во еден од начините за негово добивање се користат метан (природен гас) и амонијак при 1.200 °C.



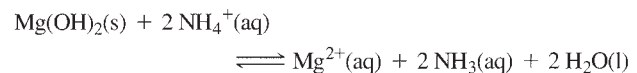
Реакционен сад содржи $CH_4(g)$ и $NH_3(g)$, при што двата гаса се при почетен притисок од 1,00 atm и температура од 1.200 °C. Колкав ќе биде вкупниот притисок на гасовите кога системот ќе биде доведен до состојба на рамнотежа?

- *83. Разложувањето на гасот фозген е прикажано со следнава равенка:



При колкава температура степенот на дисоцијација на примерок од $COCl_2(g)$ ќе биде 10 %, ако вкупниот притисок е 1 atm? (Помош: Погледни ја задачата 86 во глава 14)

- *84. Користи ги термодинамичките податоци од додатокот В за определување на K_{eq} за следнава реакција



Потоа, определи ја K_{eq} од другите табелирани вредности за рамнотежни константи во додатокот В и спореди ги резултатите.

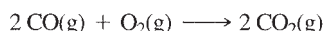
- *85. Врз основа на податоците во додатокот В, определи ја вредноста на K_{sp} за Ag_2SO_4 и спореди го резултатот со оној даден за табелата за производ на растворливост во додатокот В.

86. Нацртај график на зависноста на ΔG од апсолутната температура за (а) егзотермна спонтанa реакција, (б) егзотермна неспонтанa реакција, (в) ендотермна спонтанa реакција и (г) ендотермна неспонтанa реакција. Какви податоци можат да се добијат од наклонот и отсечокот на секој график?
- *87. Разгледај го испарувањето на водата, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, при 100°C , со $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ во нејзината стандардна состојба, но со парцијален притисок на $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ од 1,50 atm. Кој од следниве изрази е точен за испарувањето на водата при 100°C : (а) $\Delta G^\circ = 0$, (б) $\Delta G = 0$, (в) $\Delta G^\circ > 0$, (г) $\Delta G > 0$? Објасни.
- *88. Титан се добива со редукција на $\text{TiCl}_4(\text{l})$, кој, пак, се произведува од минералот рутил (TiO_2).

- (а) Од податоците во додатокот В, определи ја вредноста на ΔG° при 298 K за реакцијата



- (б) Покажи дека претворањето на $\text{TiO}_2(\text{s})$ во $\text{TiCl}_4(\text{l})$ е спонтан процес при 298 K, ако реакцијата под (а) е спрегната со реакцијата



- *89. Во сад од 1,50 L се внесени 0,100 mol $\text{PCl}_5(\text{g})$. Температурата во садот е одржувана на 227°C до постигнување рамнотежа. Колкави се парцијалните притисоци и вкупниот притисок на гасовите во садот во услови на рамнотежа?



(Помош: Користи ги податоците од додатокот В и соодветните равенки од оваа глава.)

90. Многу често се прави аналогија помеѓу секојдневното искуство и концептите во термодинамиката. Во главата 6 ја користевме аналогијата со искачување на планина за да го илустрираме концептот за функција на состојбата (слика 6.9) и го користевме циклусот на кружење на водата како аналогија за илустрирање на првиот закон на термодинамиката (слика 6.10). Постави аналогија за спонтанa промена, врз основа на дадената фотографија. При тоа, обрни внимание на кинетичките и на термодинамичките феномени.



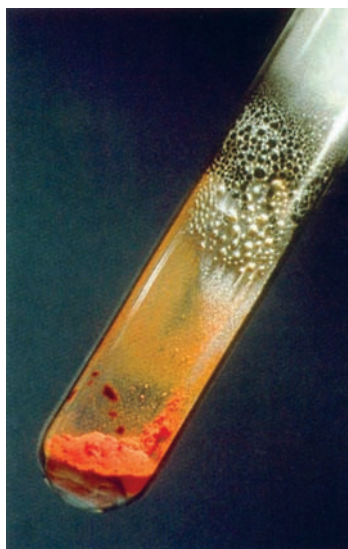
▲ Илустрација за задачата 90

Примени го знаењето

91. [Комбиниран] Вселенски брод на пат до Марс би морал да носи големо количество гориво. Еден од предлозите за намалување на горивото е да се носи мало количество водород. Овој водород би реагирал со големите количества на јаглероддиоксид присутни во атмосферата на Марс, при што би се добиле метан и вода. Добиената вода со електролиза би била разложена до водород и кислород. Водородот повторно би бил искористен за привичната реакција, а кислородот би бил зачуван. На патот назад до Земјата, вселенскиот брод како гориво би користел метан и кислород, добиени на Марс. Дискутирај ја применливоста на овој план од аспект на термодинамиката.
92. [Историски] Реакцијата користена од Јозеф Пристли за добивањето кислород во 1774 год. е прикажана на страница 735 и е илустрирана на сликата подолу.
- (а) Провери го тврдењето дадено во текстот дека парцијалниот притисок на кислородот при 500°C е 0,25 atm.
- (б) Во принцип, која од следниве супстанции би можела да се користи во спрегната реакција при 1 atm и температура од $298,15\text{ K}$, за разложување на жива(II)оксидот и за добивање течна жива: водород, графит, јаглеродмоноксид, јаглероддиоксид, бакар(I)оксид, бакар(II)оксид, азот, диазотмоноксид, азот-



◀ Илустрација за задачата 91



◀ Илустрација за задачата 92

моноксид, сулфурдиоксид, сулфуртриоксид, хлор, метален алуминиум, метално сребро, магнезиумоксид?

93. [Биохемиски] Промената на слободната енергија на растворувањето е поврзана со концентрацијата на растворот и е дефинирана според следниов израз: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln c$, каде што c е моларна концентрација. Концентрацијата на креатин, аминокиселински дериват што се формира при контракција на мускулите, изнесува 2,0 mg/100 mL во крвта и 75 mg/100 mL во урината. Пресметај ја промената на слободната енергија при премин на креатинот од крв во урина при 37 °C. (Помош: Дали може да согледаш дека нема потреба од претворање на концентрацијата од mg/100 mL во моларна концентрација? Зошто не е потребно ова?)

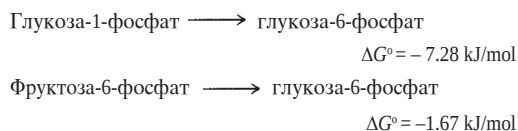
94. [Биохемиски] ΔG° за хидролиза на АТР изнесува -30,5 kJ/mol (страница 736). ΔG° за хидролиза на глюкоза-6-фосфатот изнесува -13,9 kJ/mol. Колку изнесува ΔG° за следнава реакција?



Колкава концентрација на глюкоза-6-фосфат во однос на глюкозата би била потребна за да се предизвика спонтано течење на обратната реакција?

95. [Историски] Објасни го значењето на славната изјава на Рудолф Клаузиус (Rudolf Clausius) дадена во 1865 год. „внеси го текстот на германски“ („Енергијата на светот е константна; ентропијата на светот расте кон постигнување некоја максимална вредност“.)

96. [Биохемиски] Имајќи ги следниве податоци, пресметај ги вредностите за ΔG° и K_{eq} за изомеризација на глюкоза-1-фосфат до фруктоза-6-фосфат.



97. [Биохемиски] Пресметај ја вредноста за ΔG за хидролиза на АТР во мускулите, ако концентрациите на реактантите и продуктите се 3,0

molM за АТР; 6,0 mM за ADP и 4,0 mM за HPO_4^{2-} . Не заборавај да ја користиш телесната температура (37 °C).



98. [Историски] Ефикасноста на парната машина е дадена со изразот w/q_h , каде што w е работата извршена од машината, а q_h е топлината пренесена на пареата со согорување на горивото. Ако целата топлина на пареата би можела да се претвори во работа, тогаш односот би бил 1 и машината би имала 100 % ефикасност. Меѓутоа, Карно (страница 717) заклучил дека ова не е можно, бидејќи водата што се лади во кондензаторот одведува дел од топлината на високотемпературната пареа. Карновата теорема, подоцна редефинирана како втор закон на термодинамиката, се однесува на максималната ефикасност, изречена во проценти.

$$\text{Ефикасност} = \frac{w}{q_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \times 100\%$$

Во оваа равенка, T_h е температура на високотемпературната пареа, и T_l е температура на кондензаторот. Ако ефикасноста на машината е 36%, а температурата на кондензаторот 41 °C, тогаш:

- (а) Колкава е максималната температура на пареата и зошто, во суштина, вистинската температура е веројатно повисока од пресметаната вредност?
(б) Ако пареата под (а) е во рамнотежа со течната вода, пресметај го притисокот на пареата. Претпостави дека $\Delta H_{исп} \approx 40 \text{ kJ/mol}$.
(в) Покажи како работата на парната машина е во релација со коцкарскиот израз „Не можеш да победиш и не можеш да го надминеш нивото“.

- *99. [Лабораторија] Капка што содржи 2,0 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ се меша со капка раствор на K_2CrO_4 , при што се формира жолт талог. Врз основа на овие податоци и податоците од додатокот В.1, пресметај ја вредноста за ΔG°_f за олово(II) хромат.



Проблеми од мултимедиумските материјали

Проблематиката на овие прашања може да се најде во материјалот за електронско учење и во модулот за интерактивно учење за студентите (ITS) на веб-страницата <http://chem.prenhall.com/hillpetrucci>

100. Набљудувај го движењето на атомите во анимацијата **Мешање гасови** (Глава 17-3). (а) Опиши го процесот преку кој се случува промена на ентропијата на овој систем. (б) Кога системот е во состојба на минимална, а кога во состојба на максимална ентропија?
101. Во симулацијата за **Промена на состојбата** (Глава 17-3), (а) во кој дел од кривата температура-време [(а), (б), (в) или (г)] се случува најголема промена на ентропијата? (б) Како се менува температурата во овој дел на кривата?

102. Во анимацијата **Вибрации на ќелијата** (Глава 17-3), (а) опиши како температурата ја рефлектира промената што ја набљудуваш на молекуларно ниво. (б) Кое својство на кристалот се менува со промена на степенот на слобода?

103. Во симулацијата за **Гибсова слободна енергија** (Глава 17-4), (а) за кои реакции ΔG станува попозитивна вредност со пораст на температурата? (б) Дефинирај ги наклонот и отсечокот на графикот за Гибсовата енергија во однос на температурата. (в) Која термодинамичка величина има најголемо влијание врз вредноста на слободната енергија при максималната и минималната температура во интервалот на температурни вредности зададен на графикот.



Електрохемија

СЕКОЈ ОД НАС добро знае колку е корисна електричната струја. Неа ја користиме за приготвување храна, за загревање и ладење на домовите, за движење на моторите во правосмукалките и на други домашни уреди, за телевизорите и компјутерите. При добивањето електрична енергија најчесто топлината добиена со согорувањето на фосилните гориво се претвора во механичка работа, а потоа во електрична струја. Но вториот закон на термодинамиката укажува колкав дел од добиената топлинска енергија може да се претвори во работа: при ова претворање дел од топлината секогаш мора да биде загубен. Во обичните електрични центри помалку од половина од топлината на согорување се претвора во електричество. Додека кај моторите со внатрешно согорување, претворањето на енергија е уште помалку ефикасно.

Многу поефикасен начин за добивање електрична струја е директното претворање на хемиската енергија во електрична, при што се избегнува претворањето од топлина во работа. **Електрохемијата** се занимава со врска помеѓу хемиските реакции и електричната струја. Бидејќи електричната струја вклучува тек на електрони, хемиските реакции што се поврзани со електричната струја се оние во кои електрони се пренесуваат од еден атом на друг; како што знаеме од главата 4, овие реакции се нарекуваат *оксидационо-редукциони (редокс) реакции*.

Прво ќе разгледаме еден корисен начин за израмнување на оксидационо-редукциони равенки. Потоа ќе видиме како спонтани хемиски реакции можат да произведат електрична струја и како електричната струја може да предизвика одвивање на неспонтани реакции. Исто така ќе разгледаме некои практични примени на редокс-реакциите во производството на батериите и горивните ќелии, како извори на електрична енергија, контрола на корозија и производство на многу важни хемикалии и метали.

Оксидација-редукција: пренос на електрони

Воден раствор што содржи бакар(II) јони има сина боја (види ја сликата 16.6), а металното сребро има сребренеста боја. Овие едноставни податоци ни требаат за да објасниме што се случува при внесување бакарна лента во воден раствор што содржи Ag^+

◀ Колата на иднината на „Генерал моторс“ (General Motors) наречена Хајваја (Hywire) беше прикажана на Големиот сид, северно од Пекинг, во 2003 год. Хајваја е сосема нов вид електрична кола. Наместо во обични батерии, електричната енергија се создава во горивна ќелија како резултат на одвивање специфични хемиски реакции. Хемиските реакции што создаваат електрична струја, како и хемиските реакции што се предизвикани од електрична струја, се предмет на проучување во оваа глава.

СОДРЖИНА

Оксидација - редукција: Пренос на електрони

18.1 Полуреакции

18.2 Полуреакциски метод за израмнување редокс-реакции

Волтини ќелии

18.3 Квалитативен опис на волтина ќелија

18.4 Стандарден електроден потенцијал

18.5 Електроден потенцијал, спонтан процес и рамнотежа

18.6 Влијание на концентрациите врз потенцијалот на ќелијата

18.7 Батерии: Користење хемиски реакции за добивање електрична струја

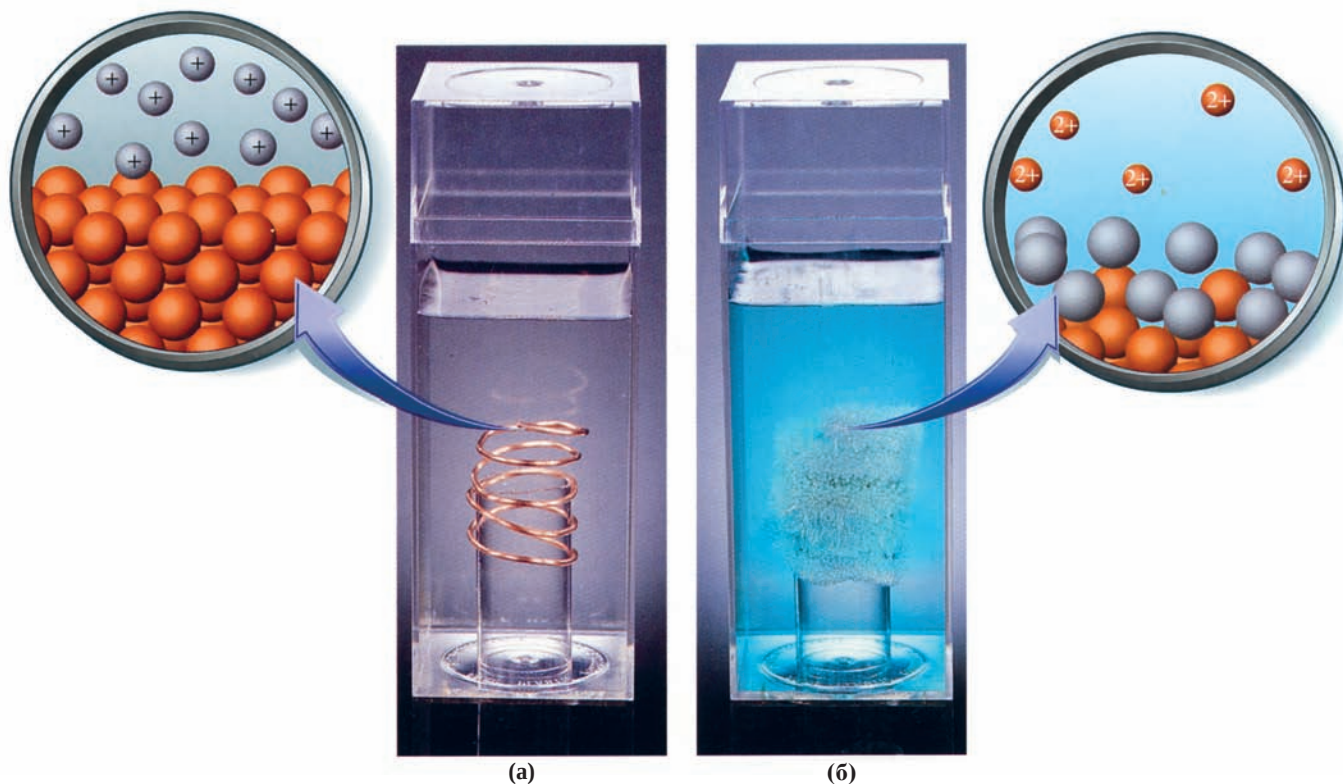
18.8 Корозија: трошење на метал преку волтини ќелии

Ќелии за електролиза

18.9 Предвидување на реакциите на електролиза

18.10 Квантитативна електролиза

18.11 Примена на електролизата



▲ СЛИКА 18.1 Издвојување на $\text{Ag}^+(\text{aq})$ со $\text{Cu}(\text{s})$: оксидационо-редукциона реакција

(а) Намотка од бакарна жица е вронета во безбоен раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. (б) По некое време растворот посинува, а на бакарната жица се таложи сребро. На микроскопско ниво, на сликата под (а) е прикажан последниот слој правилно подредени бакарни атоми од жицата, кои се во директен контакт со безбојниот раствор, кој содржи сребрени јони (сиво). На микроскопско ниво, на сликата под (б) се прикажани бакарните јони што се диспергирале низ растворот, додека, пак, сребрените атоми се наталожиле на остатокот од бакарната жица.



Оксидациско-редукциски
реакции, Анимација, II дел

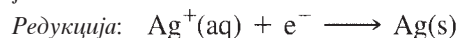
јони (слика 18.1). Нашето вообичаено објаснување би гласело приближно дека „бакарот се растворува, а среброт се издвојува од растворот“. Но да се обидеме подетално да објасниме што навистина се случува.

18.1 Полуреакции

На сликата 18.1 гледаме дека бакарните атоми оддаваат два електрони и се претвораат во Cu^{2+} јони. Електроните остануваат на бакарната жица, а Cu^{2+} јоните одат во растворот. Бидејќи оксидациската состојба на бакарот расте од вредност 0 до +2, овој процес се вика оксидација:



Истовремено, Ag^+ јоните од растворот доаѓаат во контакт со бакарната жица, ги примаат електроните ослободени со оксидацијата на Cu -атомите до Cu^{2+} , и се таложат во вид на Ag -атоми. Бидејќи оксидациската состојба на среброт се намалува од +1 до 0, овој процес е наречен редукција:

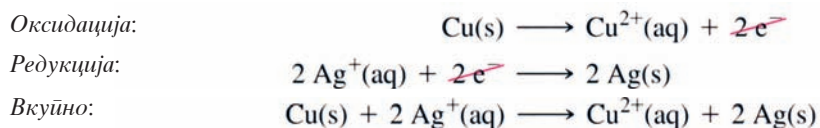


Овие два процеса се наречени полуреакции. **Полуреакција** е само редукција или само оксидација, што може да се прикаже со соодветна полуравенка. Заедно, двете полуреакции - една оксидација и една редукција - сочинуваат една оксидационо-редукциона реакција.

18.2 Израмнување на редокс-равенки користејќи полуреакции

Две полуравенки може да се комбинираат и да сочинуваат една вкупна оксидационо-редукциона равенка. Притоа мора да се внимава на фактот дека бројот на електрони во полуреакцијата на оксидација мора да е еднаков со бројот на електрони во полуреакцијата на редукција. Во реакцијата помеѓу Cu и Ag^+ , секој Cu -атом ослободува два електрона, доде-

ка секој Ag^+ јон прима еден електрон. Според тоа, полуравенката на редукција мора да биде помножена со 2, пред да ја искористиме за добивање на вкупната редокс-равенка:



Со овој пример ги илустриравме суштинските принципи на израмнување на оксидацио-но-редукционите равенки со користење полуравенки:

Сити „ослободени“ електрони во полураекцијата на оксидација мора да бидат „примени“ во полураекцијата на редукција. Односно, иако електроните можат да се разменуваат во хемиската реакција, тие не можат да бидат создадени или уништени.

Методот што го искористивме за израмнување на реакцијата помеѓу Cu(s) и $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ги вклучува следниве чекори:

- Чекор 1:** Раздвој ја редокс-равенката на една полуравенка на оксидација и една на редукција.
- Чекор 2:** Изедначи го бројот на атомите во секоја полуравенка. Притоа, најпрво изедначи ги сите атоми различни од О и Н, а потоа израмни го бројот на О и Н-атоми.
- Чекор 3:** Израмни го електричниот полнеж на секоја полуравенка со додавање одреден број електрони, така што вкупниот полнеж да биде еднаков на двете страни од полуравенката. Примените електрони се пишуваат на левата страна од полуравенката на редукција; електроните што се ослободуваат се пишуваат на десната страна од полуравенката на оксидација.
- Чекор 4:** Приспособи ги коефициентите во двете полуравенки, така што бројот на електрони да биде еднаков. За ова може да биде потребно двете полуравенки да бидат помножени со определени броеви.
- Чекор 5:** Собери ги двете приспособени полуравенки за да ја добиеш вкупната равенка.
- Чекор 6:** Упрости ја вкупната равенка доколку е неопходно. Во некои случаи ова упростување значи делење на сите коефициенти со некој заеднички делител; Во некои други случаи тоа значи приспособување на некои коефициенти така што секој учесник во реакцијата да се јави само на една страна од равенката.

Редокс-реакции во кисела средина

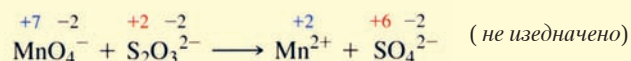
Горната стратегија ќе ја примениме за специфични реакции во различни услови. Најпрво ќе разгледаме редокс-реакции во кисела средина. Во овие реакции молекулите вода и водородните јони можат да се јават како реагенти или продукти, при што треба да очекуваме H^+ и/или H_2O да се јават во едната или во двете полуравенки, а и во вкупната равенка. Во кисели раствори за изедначување на О-атомите ќе додаваме потребен број молекули H_2O , а за изедначување на Н-атомите ќе додаваме потребен број H^+ јони.

Пример 18.1

Перманганатните јони, MnO_4^- , се користат како оксидациски реагенти во лабораторија; Тиосулфатните јони, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, се користат како редукциски реагенти. Напиши израмнета равенка за реакцијата на овие јони во кисел воден раствор, при што како продукти се добиваат манган(II) и сулфатни јони.

СТРАТЕГИЈА

Мора прво да ја напишеме основната равенка што ги содржи само основните спомнати реагенти и продукти во редокс-реакцијата. Реактантите се MnO_4^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; продуктите се Mn^{2+} и SO_4^{2-} ; за секој атом ќе го определиме соодветниот оксидациски број.



За да ја изедначиме оваа редокс-равенка, можеме да го следиме методот во повеќе чекори што претходно го опишавме.



Активност во врска со изедначување на редокс-равенки

Помош при решавањето

За упростување на редокс-равенките, хидрониум-јоните, H_3O^+ , во оваа глава ќе ги пишуваме само како H^+ . Исто така, при изедначувањето на редокс-равенките ќе го избегнеме означувањето на состојбата како (l) и (aq), освен во крајната изедначена равенка.



▲ Кога користиме мобилен телефон, во неговата батерија се одвиваат редокс-реакции. Кога го полниме телефонот, истите редокс-реакции се одвиваат во неговата батерија, но во обратна насока.

РЕШЕНИЕ

Чекор 1: Поделете ја редокс-равенката во две полуравенки. MnO_4^- се редуцира до Mn^{2+} (оксидациониот број на Mn се намалува).

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се оксидира со SO_4^{2-} (оксидациониот број на S расте).

Чекор 2: Израмнете го бројот на атоми во секоја полуравенка, и тоа најпрво атоми различни од O и H. Бројот на Mn-атоми е израмнет.

За израмнување на S пишуваме 2 на десната страна.

За израмнување на O-атомите се потребни 4 молекули H_2O на десната страна во редукциската полуравенка и 5 молекули H_2O на левата страна од полуравенката на оксидација.

За израмнување на H-атомите додаваме 8 H^+ јони на левата страна од полуравенката на редукција и 10 H^+ јони на десната страна од полуравенката на оксидација.

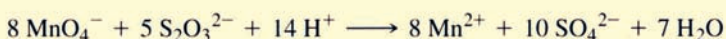
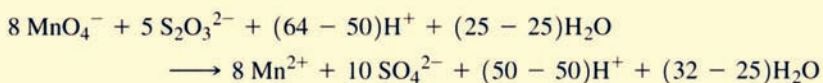
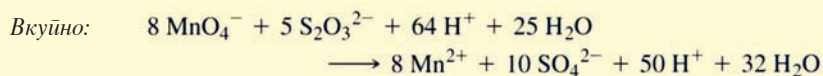
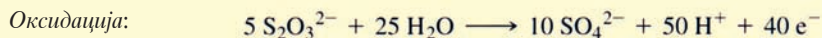
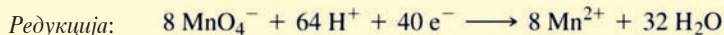
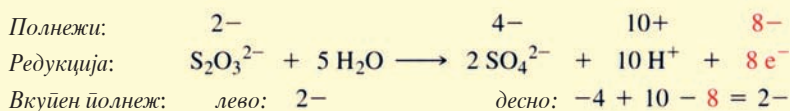
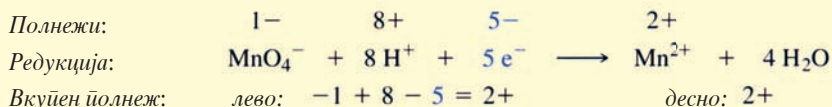
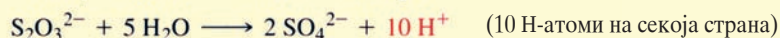
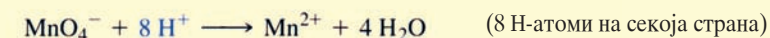
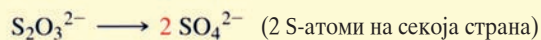
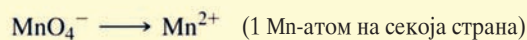
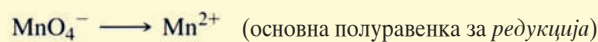
Чекор 3: Изедначете го вкупниот електричен полнеж во секоја полуравенка со додавање електрони. Електроните се примаат при редукцијата, па затоа се пишуваат на левата страна од полуреакцијата на редукција. Додаваме 5 електрони на левата страна, при што вкупниот полнеж се намалува од 7+ на 2+, а со тоа го изедначуваме со вкупниот полнеж 2+ на десната страна.

Електрони се ослободуваат при оксидација, па затоа се појавуваат на десната страна од полуравенката на оксидација. Додаваме 8 електрони лево, за вкупниот полнеж да се промени од 6+ на 2-, односно да биде еднаков со вкупниот полнеж на левата страна.

Чекор 4: Приспособете ги коефициентите во двете полуравенки така што бројот на електрони во двете полуравенки да биде еднаков. Полуравенката на редукција има 5 e^- , а полуравенката на оксидација има 8 e^- . Според тоа, полуравенката на редукција ќе ја помножиме со 8, а онаа на оксидација со 5.

Чекор 5: Соберете ги двете приспособени полуравенки за да ја добиете вкупната редокс-равенка.

Чекор 6: Упростете ја вкупната равенка. Бидејќи се појавуваат 64 H^+ јони лево и 50 H^+ десно, може да одземеме 50 H^+ јони од двете страни на равенката. Слично, бидејќи се појавуваат 25 молекули H_2O лево и 32 десно, може да одземеме 25 H_2O од секоја страна на равенката.



На крајот, равенката е израмнета и е напишана во најпрост можен облик.

ПРОЦЕНА

Вообичаено, не е неопходно да се пишуваат оксидациските броеви пред израмнувањето. Во овој случај една од полуреавенките вклучува честичи што содржат Mn ($\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$) а другата полуреавенка содржи честичи што содржат S ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$). По израмнувањето на полуреакциите лесно е да се утврди кој процес е редукција, а кој оксидација.

За да провериш дали равенката е точно израмнета, провери дали бројот на атоми и вкупниот полнеж е израмнет на двете страни од вкупната равенка.

	Реактанти (лево)	Продукти (десно)
Mn	8	8
S	10	10
O	47	47
X	14	14
Полнеж	$(8 \times 1-) + (5 \times 2-) + (14 \times 1+) = 4-$	$(8 \times 2+) + (10 \times 2-) = 4-$

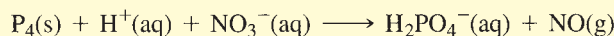
Бидејќи полнежот е еднаков на двете страни, а и бројот на одреден вид атоми на двете страни од равенката е еднаков, равенката е израмнета.

ВЕЖБА 18.1A

Напиши израмнета равенка за реакцијата во која цинкот се оксидира до цинк(II) јони во разреден кисел раствор на нитратни јони. Притоа се формира и диазотмоксид.

ВЕЖБА 18.1B

Напиши израмнета равенка за оксидацијата на фосфор со азотна киселина според равенката

**Редокс-реакции во базна средина**

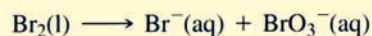
Во базна средина, наместо $\text{H}^+(\text{aq})$, ќе се појават $\text{OH}^-(\text{aq})$ јони. Во овој случај израмнувањето се изведува на идентичен начин како реакцијата да се изведува во кисела средина. Потоа, во двете страни од вкупната равенка се додаваат онолку OH^- јони колку што се појавиле H^+ јони. Така, на една страна од вкупната равенка ќе има еднаков број на H^+ и OH^- јони, кои ќе бидат заменети со идентичен број молекули H_2O . На другата страна од равенката ќе се појават OH^- јони. Овој метод ќе го примениме во примерот 18.2.

Забелешка при решавањето

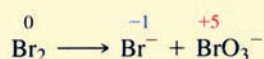
Како што научивме на страница 145, во реакција на диспропорционирање, една супстанција се оксидира и редуцира во една иста редокс-реакција. Реакцијата на диспропорционирање е третирана во примерот 18.2.

Пример 18.2

Во базна средина, Br_2 диспропорционира до бромидни и броматни јони. Со помош на полуреавенки, израмни ја равенката на оваа реакција:

**СТРАТЕГИЈА**

Како и во примерот 18.1, ќе почнеме со пишување на оксидациските броеви:



Во реакцијата на диспропорционирање, Br_2 е единствениот извор на Br-атоми, па оттука Br_2 мора да се појави на левата страна од двете полуреавенки. Притоа, Br ќе се појави како продукт во едната полуреакција, а BrO_3^- во другата. Овие факти се важни за првиот чекор, а другите чекори се изведуваат аналогно како во примерот 18.1. Во последниот чекор допишуваме OH^- јони, бидејќи процесот се одвива во базна средина.

РЕШЕНИЕ

Чекор 1: Подели ја редокс-равенката во две полуравенки.

Чекор 2: Израмни го бројот на атомиите во секоја полуравенка, и потоа најпрво атомиите различни од О и Н. Прво го израмнуваме бројот на Br-атоми.

Потоа го израмнуваме бројот на О-атоми.

Конечно, го израмнуваме бројот Н-атоми.

Чекор 3: Изедначи го вкупниот електричен полнеж во секоја полуравенка со додавање електрони.

Чекор 4: Приспособи ги коефициентите во двете полуравенки така што бројот на електроните во двете полуравенки да биде еднаков. Полуравенката на редукција помножи ја со 5; полуравенката на оксидација остави ја во истиот облик.

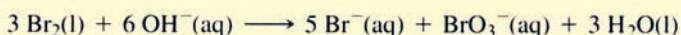
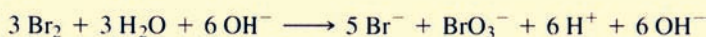
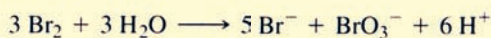
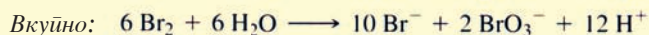
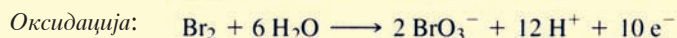
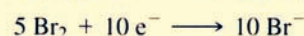
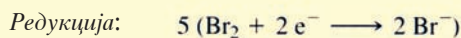
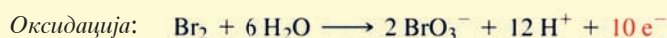
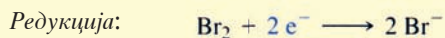
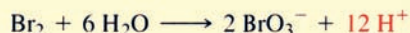
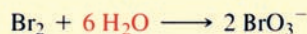
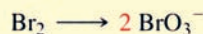
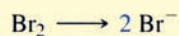
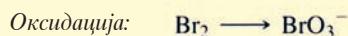
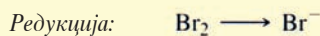
Чекор 5: Собери ги двете приспособени полуравенки за да ја добиеш вкупната редокс-равенка.

Чекор 6: Упрости ја вкупната равенка. Сите коефициенти во вкупната равенка што ја напишавме во петтиот чекор се деливи со 2.

За да го направиме соодветно приспособувањето од кисела во базна средина, додаваме 6 OH⁻ јони на двете страни од равенката, бидејќи десно се јавуваат 6 H⁺ јони.

На десната страна, 6 H⁺ и 6 OH⁻ јони даваат 6 молекули H₂O.

Бидејќи лево веќе постојат 3 молекули H₂O, а десно се појавија 6 молекули H₂O, последниот чекор е да ја упростиме равенката со одземање 3 молекули H₂O од двете страни.



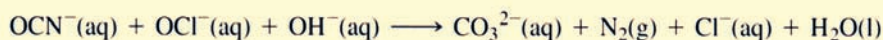
ПРОЦЕНА

Иако полуравенките што ги напишавме во чекорот 1 ги означивме како редукција и оксидација врз основа на промената на оксидациските броеви, не е неопходно толку рано да се идентификуваат овие процеси. Оваа идентификација (редукција или оксидација) можеше да биде направена дури по изедначувањето на бројот на атомите и вкупниот полнеж. Во таков случај, нашата идентификација на процесите ќе беше заснована на фактот дали електрони се примаат (редукција) или се испуштаат (оксидација) во текот на процесот.

Во последната проверка на равенката заклучуваме дека на двете страни од равенката се јавуваат по шест атоми Br, H и O, а вкупниот полнеж исто така е 6- на двете страни.

ВЕЖБА 18.2А

Цијанатните јони што се наоѓаат во отпадните раствори од рудниците за злато може да се отстранат со реакција со хипохлоритни јони во базна средина. Напиши израмнета оксидационо-редукциона равенка за оваа реакција.



(Помош: Забележи дека во оксидациската полуреакција, од OCN⁻ се добиваат два продукта)

ВЕЖБА 18.2Б

Во базна средина, перманганатните јони го оксидираат метанолот до ацетатни јони, а самите се редуцираат до цврст манган(IV)оксид. Напиши изедначена равенка за оваа редокс-реакција.

Волтини ќелии

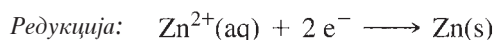
„Лимон-батеријата“ прикажана на слика 18.2, составена од бакарна и цинкова лента забодени во лимон, е пример за **волтина ќелија**; тоа е уред во кој се добива електрична струја како резултат на спонтаните хемиски реакции. Овие уреди се предмет на изучување во следнава глава.

18.3 Квалитативен опис на волтина ќелија

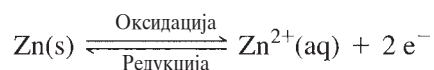
Кога ќе врониме лента од цинк во воден раствор на цинксулфат, како што е покажано на сликата 18.3, дел од цинковите атоми оксидираат. Секој цинков атом што оксидира остава два електрони на металот и влегува во растворот како Zn^{2+} јон:



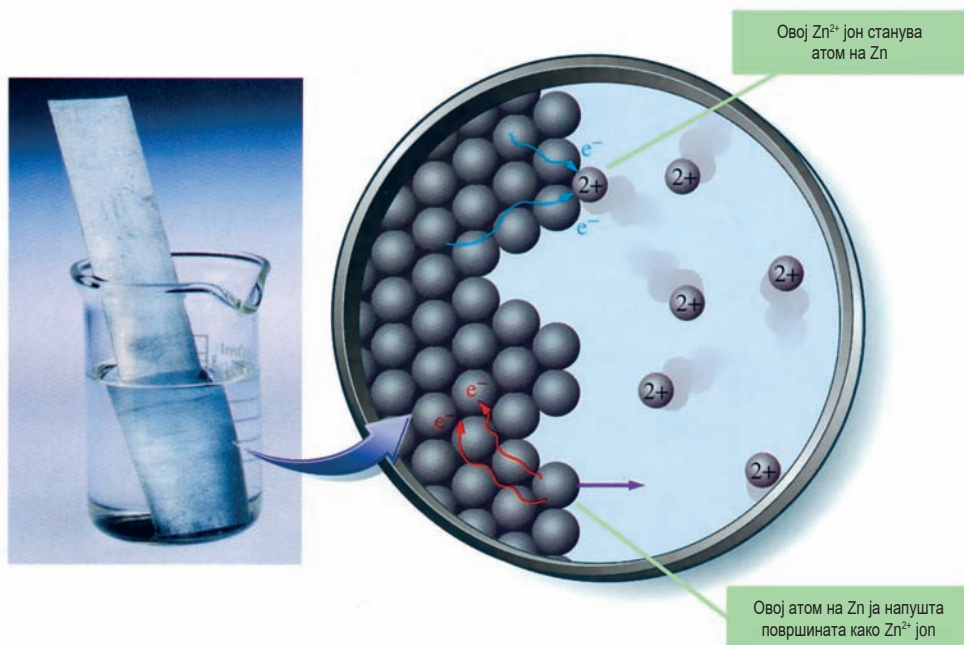
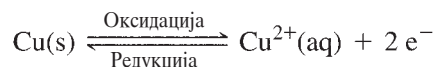
Во исто време, некои Zn^{2+} јони од растворот примаат два електрони од цинковата лента и се таложат на неа како цинкови атоми. Притоа, тие се редуцираат:



Спротивните процеси на оксидација и редукација брзо доаѓаат до состојба на рамнотежа

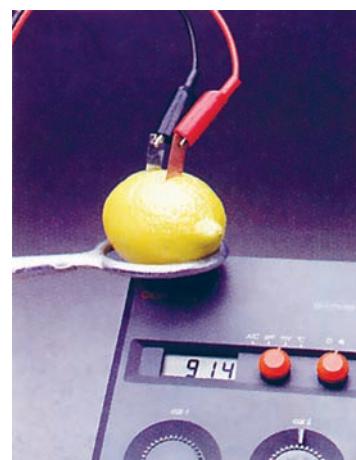


Металната лента што се користи во електрохемискиот експеримент се нарекува **електрода**. Рамнотежата што се воспоставува на површината од електродата, кога таа е потопена во раствор на сопствените јони, се нарекува *електродна рамнотежа*. Друг вид електродна рамнотежа е онаа воспоставена на бакарната лента потопена во раствор на Cu^{2+} јони:



Во Глава 4 ја користевме низата на активитет на металите (слика 4.15) за да покажеме дека цинкот може лесно да оксидира, односно дека е добар редуциски агенс. Додека, пак, бакарот не оксидира лесно, односно тој е слаб редуциски агенс. Волтината ќелија прикажана на слика 18.4 може да ја искористиме за да покажеме дека реакцијата на оксидација е повеќе фаворизирана на цинковата електрода, отколку на бакарната.

Една **полукќелија** се состои од електрода вронета во раствор на јони. Сликата 18.4 прикажува две полукќелии: едната содржи Zn(s) во $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$, а другата содржи Cu(s) во $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. Растворите на двете полукќелии се поврзани со електролитен мост. Тоа е превртена U-цевка исполнета со раствор на електролит, на пример $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. Порозните филтри на краевите од цевката не дозволуваат главницата од растворот да излезе од цевка-



▲ СЛИКА 18.2 Едноставна волтина ќелија

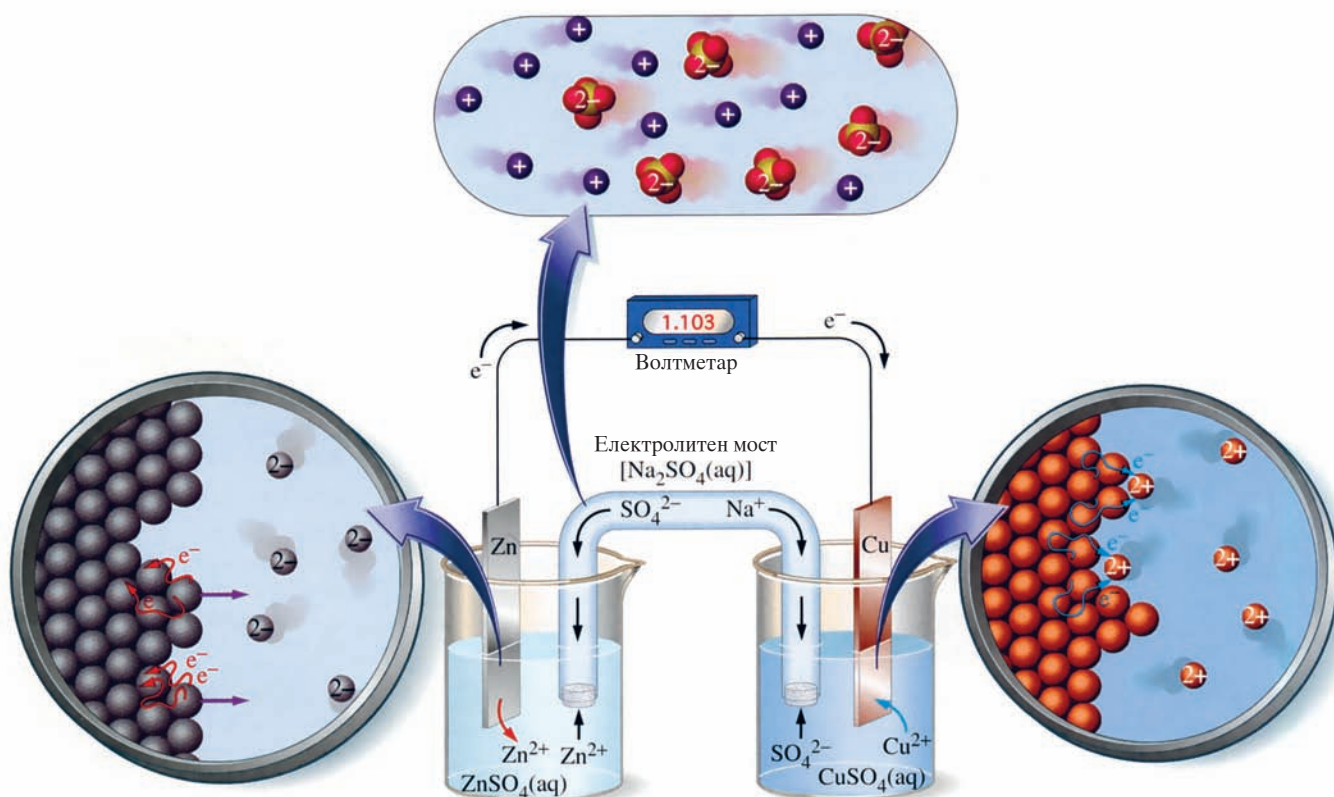
Две различни метални ленти (бакар и цинк) и електролит (сок од лимон) се клучните составни делови на уредот што ја претвора хемиската енергија во електрична, наречен волтина ќелија. Електрони се движат низ жицата и електрометарот. Јони патуваат низ лимонскиот сок помеѓу двете метални ленти. Текот на електрони и јони ја сочинува електричната струја. Значењето на бројната вредност отчитана на електрометарот е дискутирано на странница 757.

◀ СЛИКА 18.3 Електродна рамнотежа

Цинковата лента, наречена електрода, е потопена во раствор на Zn^{2+} јони. Оксидацијата на Zn до Zn^{2+} (долу на микроскопската слика) и редукацијата на Zn^{2+} до Zn (горе) се одвиваат до воспоставување на рамнотежата. Заради поедноставување, анјоните што се потребни за одржување на електронеутралноста на растворот не се прикажани.



Волтина ќелија (I):
Анимација за ќелијата бакар-цинк



▲ СЛИКА 18.4 Цинк-бакар волтина ќелија

(Микроскопска слика на левата страна) На цинковата електрода, Zn-атомите испуштаат електрони и навлегуваат во растворот во облик на Zn^{2+} јони. Електроните се движат низ надворешниот струен круг од Zn кон Cu-електродата. (Микроскопска слика на десната страна.) На бакарната електрода, Cu^{2+} јоните примаат електрони и се депонираат на електродата како Cu-атоми. (Микроскопска слика прикажана горе.) Миграција на Na^+ и SO_4^{2-} јоните. Исто така, во електролитниот мост мигрираат Zn^{2+} од левата чаша и SO_4^{2-} од десната чаша. Во средината на деветнаесеттиот век, телеграфските линии биле снабдувани со електрична струја со слични волтини ќелии на оваа.

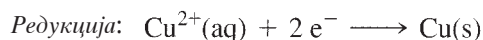
Прашање: Во која полуќелија се намалува масата на електродата со текот на вкупната реакција во ќелијата?

та, но дозволуваат мигрирање на јоните низ нив. Металните жици ги поврзуваат електродите со контактите на електрометарот, наречен волтметар. Волтметарот покажува дека електрони континуирано се движат од цинковата кон бакарната електрода. (Волтметарот и значењето на бројната вредност што се отчитува на него се дискутирани на страница 757.) На овој начин го докажуваме течењето на електрична струја.

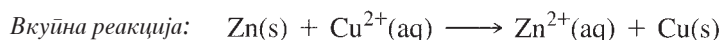
На цинковата електрода се одвива оксидација. Цинковите атоми оддаваат електрони и во растворот влегуваат Zn^{2+} јони:



Ослободените електрони не се акумулираат на цинковата електрода. Тие патуваат низ жиците и волтметарот до бакарната електрода. На бакарната електрода, текот на електрони ја оневозможува тенденцијата на бакарот да се оксидира. Наместо оксидација, Cu^{2+} јоните од $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ примаат електрони на бакарната електрода и се редуцираат до бакарни атоми:



Како резултат на полуреакциите на електродите, во ќелијата се одвива следнава оксидационо-редукциона реакција:



Во досегашната дискусија вклучивме само дел од целокупната „приказна“; електрична струја ќе тече низ системот само доколку електрични полнежи се движат низ жиците, но и низ растворите на полуќелиите. Текот на електрони ја сочинува електричната струја низ надворешниот струен круг, но електроните не можат да се движат низ растворот. Наместо електрони, катјони и анјони ја носат електричната струја низ растворите.

Како што цинкот оксидира, бројот на Zn^{2+} јони во цинковата полуќелија расте, со тенденција да го зголеми позитивниот полнеж на растворот. Истовремено, како што Cu^{2+}

јоните се редуцираат, нивниот број опаѓа во бакарната полуќелија, со што се создава вишок негативен полнеж во растворот. Електролитниот мост не дозволува електризирање на растворите. Сулфатните јони мигрираат од електролитниот мост кон цинковата полуќелија за да го неутрализираат вишокот на полнеж од новите Zn^{2+} јони што се создаваат со оксидацијата. Исто така, SO_4^{2-} јоните мигрираат од бакарната полуќелија во електролитниот мост. Истовремено, Na^+ јоните од електролитниот мост мигрираат во бакарната полуќелија да ги дополнат Cu^{2+} јоните што се редуцираат. Исто така, некои Zn^{2+} јони мигрираат од цинковата полуќелија во електролитниот мост.

Неколку важни електрохемиски поими

Општото име на електрохемиски систем составен од две полуќелии, во кој и електродите и растворите со соодветно поврзани, се нарекува **електрохемиска ќелија**. Волтината ќелија за којашто досега зборувавме е вид електрохемиска ќелија во која електричната струја се создава поради спонтанa редокс-реакција. Да разгледаме уште неколку важни поими за опишување на волтините ќелии.

Анода е електрода на која се одвива оксидација. **Катода** е електрода на која се одвива редукција. Сликата 18.5 ги илустрира овие процеси за реакцијата од сликата 18.4. Бидејќи анодата е извор на електрони во волтината ќелија, таа е негативна електрода. Катодата е приемник на електрони, па според тоа таа е позитивна електрода. Во една реална ќелија, количеството на електрони што се разменува е мало, па според тоа нема голема разлика во вкупниот полнеж присутен на електродите.

Друга важна разлика помеѓу анодата и катодата е фактот дека потенцијалната енергија на електроните на анодата е повисока отколку на катодата. Според тоа, кога две електроди ќе се спојат во волтина ќелија електрони ќе се движат од анодата кон катодата. Ова е идентично со течењето на водата во водопадите; од место каде што водата има висока потенцијална енергија кон место со пониска потенцијална енергија. Промената на потенцијалната енергија зависи од висината на водопадот. Својството на електричниот круг, кое е аналогно на висината на водопадот, е неговиот електричен потенцијал*, кој се мери во волти и се дефинира како енергија на единечен полнеж во движење. Како што беше спомнато во главата 7, при дискусија на Томсоновиот експеримент со катодните зраци, **кулон** (C) е единица за електричен полнеж, а потенцијал од еден **волт** (V) се дефинира како еден џул врз кулон

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C} \quad (18.1)$$

Волтметарот мери разлика во електричниот потенцијал помеѓу две точки во електричното коло. Ако двете точки во колото се електродите на волтината ќелија, потенцијалната разлика е движечката сила за пренос на електроните од анодата кон катодата; затоа оваа потенцијална разлика се нарекува **потенцијал на ќелијата** ($E_{\text{ќелија}}$). Бидејќи мерењето се врши во волти, потенцијалот на ќелијата уште се нарекува електричен напон (или само напон) на ќелијата. Потенцијалот на ќелијата прикажана на сликата 18.4 е 1,103 V, а оној на цинк/бакар/лимон-ќелијата од сликата 18.2 е 0,914 V или 914 *миливолти* (mV). Вкупната оксидационо-редукциона реакција во ќелијата се нарекува **реакција на ќелијата**.

Заслугата за откривањето на електричната струја ја има главно Луиџи Галвани (Luigi Galvani) (1737-1798). Меѓутоа, Алесандро Волта (Alessandro Volta) (1745-1827) бил прв што конструирал ќелија за добивање електрична струја што била слична со ќелијата прикажана на сликата 18.4; оттука доаѓа терминот **волтина ќелија**. Но таквата ќелија понекогаш се нарекува и **галванска ќелија**.

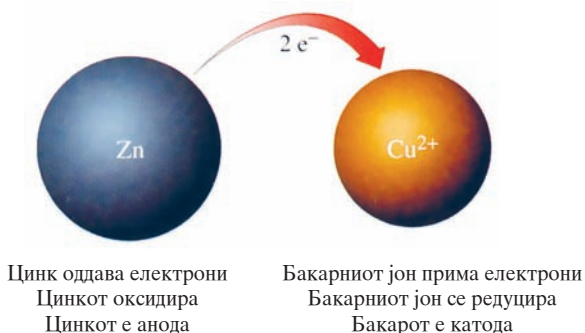
Следнава асоцијација може да е погодна за памтење на разликата помеѓу катода и анода.*

Катода	Анода
A	У
Редукција	Т
	Оксидација

*По препорака на професорот Ричард С. Трутоу (Richard S. Treptow) од Државниот универзитет во Чикаго.



Активност во врска со најважните електрохемиски поими



◀ **СЛИКА 18.5** Сумарен приказ на електродните процеси на волтината ќелија од сликата 18.4

* Се мисли на електричен напон, односно на разлика во електричните потенцијали помеѓу двете електроди. (заб. на прев.)



▲ Во 1991 година студентите од Вирџинија го направија најголемиот електролитен мост. Електролитите во телата на 1.500 студенти што се држеа за рака овозможи мерење на потенцијалот на електрохемиската ќелија. Електричната спроводливост помеѓу нивните раце беше зголемена со помош на остатоци од солени помфрит и безалкохолни пијалаци.



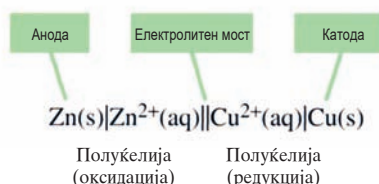
Активност во врска со шематски приказ на ќелија

Шематски приказ на електрохемиска ќелија

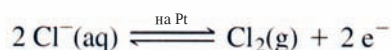
Позгоден начин за приказ на електрохемиска ќелија е пишување соодветна шема, отколку преку цртеж, на пример како оној прикажан на сликата 18.4. При шематскиот приказ, важат следниве меѓународно прифатени конвенции:

- *Анодата* се пишува на *левата* страна од шемата.
- *Катодата* се пишува на *десната* страна од шемата.
- *Единечна вертикална линија (|)* се користи за означување на границата помеѓу две фази, како што е на пример онаа меѓу електродата и растворот.
- *Двојна вертикална линија (||)* се користи за означување електролитен мост или друг вид порозна граница што ги раздвојува двете полукелии.

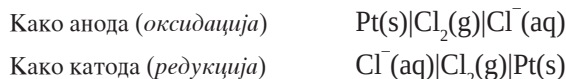
Според оваа конвенција, шемата на ќелијата од сликата 18.4 е:



Во многу случаи користиме електрода што не учествува во оксидационо-редукционата рамнотежа. Таков вид инертна електрода само овозможува на нејзината површина да се воспостави некој електричен потенцијал. На пример, за да се воспостави електродна рамнотежа помеѓу гасовит хлор и хлоридни јони ќе врониме лента од платина во раствор на хлоридни јони, $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$, а околу неа ќе пропуштаме гасовит хлор. Редокс-рамнотежата

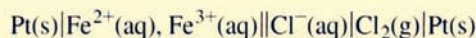


се воспоставува на површината од платината и создава соодветен електроден потенцијал на електродата. Шемата за ќелијата составена од $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$ електрода е



Пример 18.3

Опиши ги полуреакциите и вкупната реакција што се одвиваат во волтина ќелија прикажана со следнава шема



РЕШЕНИЕ

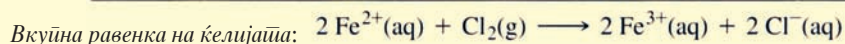
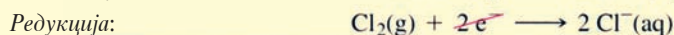
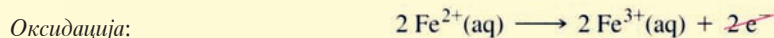
Полуреакциите се одвиваат на површината од платината; меѓутоа, платината е инертна и други честици се вклучени во реакциите. Според конвенцијата за пишување на шемата на електрохемиската ќелија, електродата на левата страна е анода, каде што се одвива оксидација. Односно, Fe^{2+} оксидира до Fe^{3+} :



Електродата на десната страна е катода, на која се одвива редукција, односно редукција на гасовит хлор до хлоридни јони:

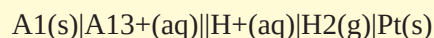


За да ги искombинираме двете полуреакции во една редокс-реакција, полуреакцијата на оксидација мора да ја помножиме со 2. Потоа ја собираме со полуреакцијата на редукција, при што електроните се поништуваат.



ВЕЖБА 18.3А

Напиши ја вкупната равенка за волтината ќелија прикажана со следнава шема:

**ВЕЖБА 18.3Б**

Напиши шема за волтина ќелија во која вкупната реакција е онаа прикажана на сликата 18.1.

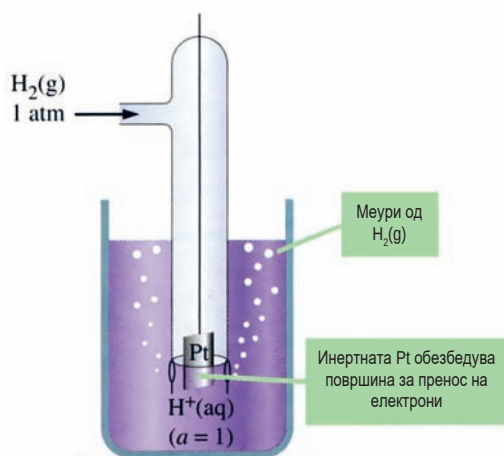
Да запаметиме дека конвенцијата лева–анода и десна–катода е само произволен договор. Кога ќе составиме волтина ќелија од две непознати полукелии во лабораторија, полукелијата што стои лево не значи дека е анода. Може да потврдиме дека е анода само со експериментален доказ дека на неа навистина се одвива процес на оксидација. Дури и ако навистина полукелијата лево е анода, за другиот експериментатор што стои од другата страна на лабораториската маса, таа полукелија е поставена на десната страна. Поимите лево и десно во тридимензионален простор не се недвосмислени и прецизни, како што е тоа на лист од хартија.

18.4 Стандарден електроден потенцијал

Опишавме како се составува волтина ќелија од две полукелии и како се мери потенцијалот на ќелијата со волтметар. Меѓутоа, можно е да се пресмета потенцијалот на ќелијата без да мора експериментално да биде измерен. За оваа цел е потребно да се определат карактеристичните потенцијали за секоја полукелија, и потоа да се определи разликата во потенцијалите (напонот на ќелијата) при комбинација на две специфични полукелии. Но индивидуалниот електроден потенцијал не може да се измери; единствено што може да измериме е потенцијалната разлика. Ситуацијата е слична со мерење на надморската висина на некој точка на Земјата. Надморската висина можеме да ја измериме само во однос на некоја произволно зададена точка со висина нула – вообичаено, тоа е морското ниво.

Нултата точка за електродните потенцијали е електродниот потенцијал на полукелија прикажана на сликата 18.6, која се вика стандардна водородна електрода. Другите електродни потенцијали се измерени во однос на оваа произволно одбрана нулта вредност.

Во **стандардната водородна електрода (SHE*)** гасовит водород со притисок точно еден бар се пропушта околу инертна платинска електрода, која е потопена во воден раствор во кој активитетот на H_3O^+ јоните е точно $a = 1$. За поедноставување, ние ќе користиме симбол H^+ наместо H_3O^+ , наместо $a_{\text{H}^+} = 1$ ќе пишуваме $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$,[†] и наместо $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ ќе пишуваме



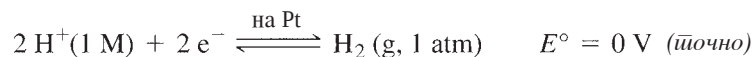
◀ **СЛИКА 18.6 Стандардна водородна електрода (SHE)**

Лента од инертна платина постигнува потенцијал што е определен од рамнотежата равенка $2 \text{H}^+(a = 1) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar})$. Условот равенка $[\text{H}^+] = 1$ може да се апроксимира со $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, условот за притисок од 1 bar да се апроксимира со 1 atm .

* Кратенката SHE се однесува на англискиот термин standard hydrogen electrode. (заб. на прев.)

[†] Како што спомнавме во главата 17, наместо моларна концентрација, треба да се користи активитет прецизно опишување на особините на растворите, константите на рамнотежа итн. Меѓутоа, за поедноставување, ние ќе продолжиме да ги користиме моларните концентрации и парцијалните притисоци наместо активитетите, а сите дискусии се однесуваат како да сме користеле активитетите.

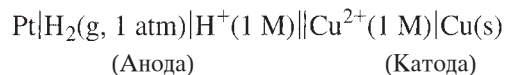
$P_{H_2} = 1 \text{ atm}$. Рамнотежата помеѓу H^+ јоните и H_2 молекулите се воспоставува на платинската површина со редукција на H^+ до H_2 и со оксидација на H_2 до H^+ :



Бидејќи стандардните електродни потенцијали се базирани на редукциски процес, тие исто така се наречени стандардни редукциски потенцијали.

Врз основа на меѓународен договор, **стандардниот електроден потенцијал**, E° , за секоја полуреакција е дефиниран врз основа на тенденцијата за редукција на таа електрода. Овие стандардни потенцијали се мерени кога сите растворени супстанции имаат единечен активитет ($a = 1$), што приближно одговара на концентрација 1 M, сите гасови се со притисок од 1 bar, што приближно е еднакво со 1 atm. Кога се работи за некој метал што е различен од електродниот материјал, потенцијалот се однесува на рамнотежата што се воспоставува на инертна површина, како што е површината на металната платина. Стандардниот електроден потенцијал на стандардната водородна електрода, како што веќе спомнавме, по договор изнесува точно нула волти.

За мерење на стандардните потенцијали на другите полуреакции ние може да конструираме волтина ќелија како онаа прикажано на сликата 18.7, каде што стандардната водородна електрода е поврзана со стандардна бакарна електрода. Шемата на оваа ќелија е



Гледаме дека електрони патуваат од водородната (анода) кон бакарната електрода (катода), а потенцијалната разлика изнесува 0,340 V. Оваа потенцијална разлика, наречена **стандарден потенцијал на ќелијата** ($E^\circ_{\text{ќелија}}$), е разлика помеѓу стандардниот потенцијал на катодата и оној на анодата:

$$E^\circ = E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \quad (18.2)$$

Или, користејќи ја конвенцијата за пишување на шемата на ќелијата каде што анодата е лево, а катодата десно, може да напишеме

$$E^\circ = E^\circ(\text{лево}) - E^\circ(\text{десно})$$

Стандардниот електроден потенцијал, E° , на електродата што е десно, односно стандардната Cu^{2+}/Cu -електрода, ќе го пишуваме во следниов облик

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$

Електродата налево е стандардната водородна електрода чиј потенцијал по дефиниција е

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0.000 V$$

За да го определиме потенцијалот на редукција на Cu^{2+} до $Cu(s)$ пишуваме

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{H^+/H_2} = + 0.340 V \\ E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0.000 V &= + 0.340 V \\ E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} &= + 0.340 V \end{aligned}$$

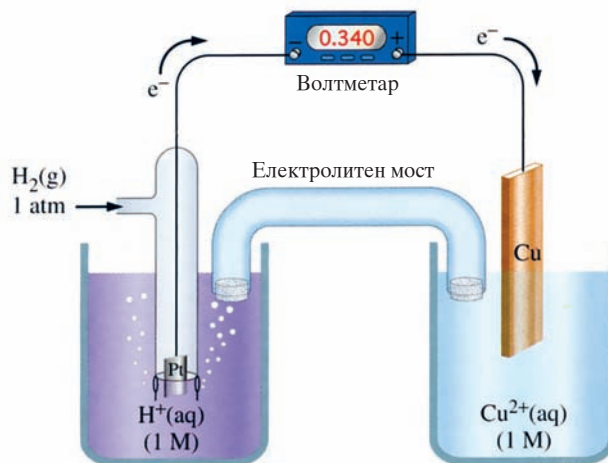


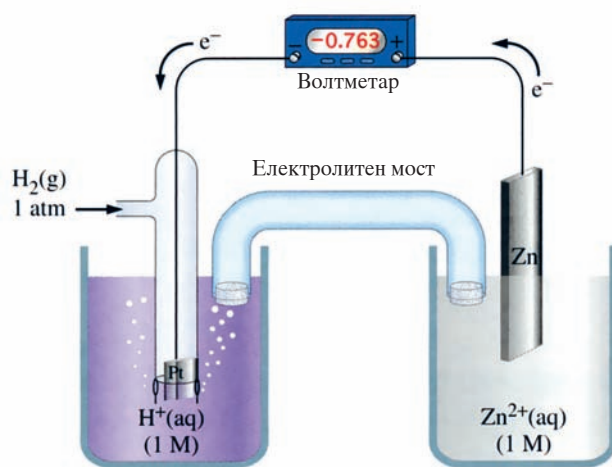
Анимација за стандардни редукциски потенцијали

Позитивната вредност на стандардниот електроден потенцијал значи дека Cu^{2+} јоните може полесно да се редуцираат до $Cu(s)$ отколку H^+ до $H_2(g)$.

► **СЛИКА 18.7** Мерење на стандардниот потенцијал на Cu^{2+}/Cu -електрода

Стандардната водородна електрода е анода, а Cu^{2+}/Cu -електродата е катода. Контактот помеѓу растворите на двете полукелии е електролитниот мост, кој овозможува миграција на јони, но спречува директно мешање на главницата на растворите. На сликата се означени насоката на движење на електроните и вредноста отчитана на волтметарот.





◀ СЛИКА 18.8 Мерење на стандардниот потенцијал на Zn^{2+}/Zn -електрода.

Исто како и на сликата 18.7, стандардната водородна електрода се појавува лево, а металната електрода десно. Но, како што се гледа од насоката на движење на електроните, како и од негативната вредност отчитана на волтметарот, стандардната водородна електрода е катода во овој случај. Според тоа, Zn^{2+}/Zn -електродата е анода. Кога волтините ќелии ќе бидат конструирани како на сликите 18.7 и 18.8, точната вредност и точниот знак на сите стандардни електродни потенцијали ќе можат да бидат точно измерени.

Сега да видиме што ќе се случи во ќелијата на слика 18.8, каде што Cu^{2+}/Cu -полуќелијата е заменета со Zn^{2+}/Zn -полуќелија. Волтметарот покажува вредност -0.763 V , а шемата на ќелијата е



Овој стандарден потенцијал на ќелијата и стандардниот електроден потенцијал се поврзани слично како во случајот на Cu^{2+}/Cu -електродата:

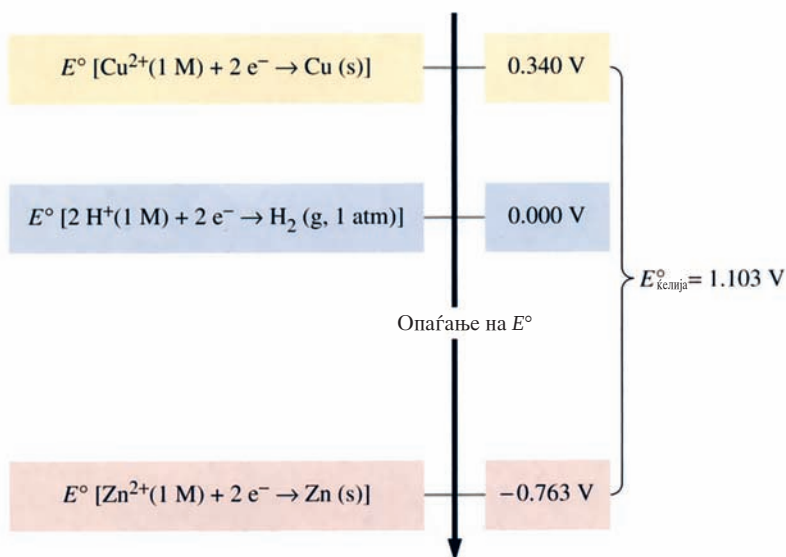
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{десно}) - E^\circ(\text{лево}) \\ E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.763 \text{ V} \\ E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.000 \text{ V} &= -0.763 \text{ V} \\ E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= -0.763 \text{ V} \end{aligned}$$

Негативната вредност на стандардниот електроден потенцијал покажува дека $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ потешко се редуцира до $\text{Zn}(\text{s})$ отколку $\text{H}^+(\text{aq})$ до $\text{H}_2(\text{g})$.

Што е физичкото значење на негативната вредност на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ на сликата 18.8? Тоа е во врска со начинот на кој електродите се поврзани со волтметарот. Правилниот начин на поврзување за да се отчита позитивна вредност е анодата да биде поврзана со негативниот крај на волтметарот, а катода со позитивниот. Ако поврзувањето е обратно, како што впрочем е направено на сликата 18.8, отчитаната вредност на волтметарот ќе има негативна вредност. Во ќелијата што ја опишавме ние претпоставивме дека Zn -електродата е катода, но во суштина таа е анода.

На сликата 18.9 е прикажана шема со трите стандардни електродни потенцијали што досега ги дискутиравме, подредени во насока на опаѓање на вредноста на E° . Најлесната

 Волтини ќелии (II): анимација за цинк-водородна ќелија



◀ СЛИКА 18.9 Приказ на стандардните електродни потенцијали

Стандардните потенцијали за бакарот и цинкот се прикажани во однос на стандардниот потенцијал на водородот. Потенцијалната разлика од 1.103 V помеѓу бакарот и цинкот е потенцијалот на волтината ќелија прикажана на сликата 18.4.

Табелите со стандардни електродни потенцијали понекогаш се напишани по обратен редослед, односно на врвот од табелата со наоѓаат најсилните редукциски средства, односно оние што најлесно оксидираат.

редукција, Cu^{2+} до Cu , е прикажана најгоре во шемата. Електродниот потенцијал за најтешката редукција, Zn^{2+} до Zn , е прикажана најдолу.

Табелата 18.1 прикажува некои стандардни електродни потенцијали и соодветните редукциски полуреакции. Подредувањето е идентично како во претходниот случај, односно во насока на опаѓање на вредноста на E° . Поголема листа со овие вредности е прикажана во додатокот В.

Гледајќи од лево во табелата, најдобрите оксидациони агенси, односно оние што најлесно се редуцираат, се прикажани горе во табелата (на пример F_2 , O_3 итн.). Оние коишто се најслаби оксидациони средства се прикажани долу во табелата. Гледајќи на десната страна во

Табела 18.1 Некои стандардни електродни потенцијали при 25 °C

Редукциска полуреакција	E° , Волти
Кисел раствор	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.866
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.075
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.763
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.455
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.277
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
Базен раствор	
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828

прикажаните полуреакции, односно гледајќи ја обратната реакција, најдобрите редукциски агенси се прикажани долу во табелата (Li, K, итн.), а најслабите се горе.

Табелата 18.1 е многу корисна. Прво ќе ја користиме во едноставни задачи, односно за определување на стандардниот потенцијал на некоја ќелија, $E^\circ_{\text{ќелија}}$, знаејќи ги вредностите на стандардните електродни потенцијали, E° . На пример, како ќе ја пресметаме вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за ќелијата на сликата 18.4:



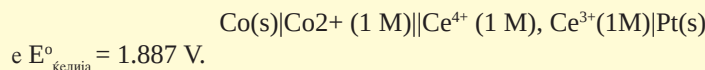
Сè што треба да направиме е да ги замениме вредностите за стандардните електродни потенцијали од табелата 18.1 во равенката (18.2):

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} \\ &= 0.340 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 1.103 \text{ V} \end{aligned}$$

Во овој вид пресметки, три величини секогаш мора да бидат вклучени: $E^\circ_{\text{ќелија}}$, E° за катодата и E° за анодата. Ако имаме вредности за кои било две величини, можеме да ја пресметаме третата. Во примерот 18.4 може да ја искористиме оваа идеја за пресметување на непознат стандарден електроден потенцијал.

Пример 18.4

Пресметај ја вредноста на E° за редукциската полуреакција $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$, ако потенцијалот на ќелијата



СТРАТЕГИЈА

Редукциската полуреакција се одвива во катодната полуќелија, прикажана на десната страна од шемата. Ја бараме вредноста за $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$. Оксидациската полуреакција $\text{Co(s)} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^-$, се одвива во анодната полуќелија, лево. Од табелата 18.1, ја наоѓаме вредноста $E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0.277 \text{ V}$.

РЕШЕНИЕ

На ист начин како во примерот со волтината ќелија Zn-Cu, пресметката ќе ја направиме користејќи ја равенката (18.2):

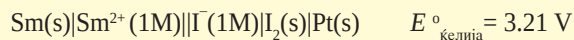
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} \\ 1.887 \text{ V} &= E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - (-0.277 \text{ V}) \\ 1.887 - 0.277 &= E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.610 \text{ V} \end{aligned}$$

ПРОЦЕНА

Главен извор на можна грешка при користење на равенката (18.2) е неправилното користење на знаците, кои мора често внимателно да ги проверуваме. Разликата помеѓу електродниот потенцијал на $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, којшто го баравме во задачата, и познатиот електроден потенцијал на Co^{2+}/Co , е измерениот потенцијал на ќелијата, кој изнесува 1,887 V. Бидејќи E° за Co^{2+}/Co (-0,277 V) има пониска вредност од SHE (0,000 V), електродниот потенцијал на $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ мора да биде позитивна вредност, но мора да биде и помала вредност од 1,887 V, што е во согласност со пресметаната вредност.

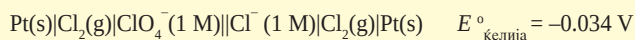
ВЕЖБА 18.4А

Врз основа на следнава шема и податоците од табелата 18.1, определи ја вредноста на $E^\circ_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}}$.



ВЕЖБА 18.4Б

Врз основа на следнава шема и податоците од табелата 18.1, определи ја вредноста на $E^\circ_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2}$.





▲ СЛИКА 18.10 Потенцијалот на ќелијата $E^\circ_{\text{ќелија}}$ е интензивно својство

Дека потенцијалот на ќелијата е интензивно својство може да се види од фактот што сувите батерии имаат константен потенцијал од 1,5 V, без обзир дали се работи за големи D-батерии или за мали AA-батерии. Потенцијалот на ќелијата не зависи од количеството супстанции што учествуваат од реакцијата на ќелијата.

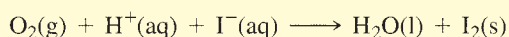
Прашање: Кој е единствениот можен начин за производство на суви батерии со напон поголем од 1,5 V?

Две други важни нешта за електродните потенцијали се:

- Електродните потенцијали и потенцијалите на ќелиите се интензивни величини, односно нивните вредности се точно определени за определени учесници во реакциите и определени услови. Односно, бројната вредност на електродните потенцијали *не зависи* од физичката големина на полукелиите во волтината ќелија. Сликата 18.10 го илустрира овој факт преку добропознати примери.
- Потенцијалот може да биде пресметан за некоја оксидационо-редукциона реакција, при што не е неопходно да се состави соодветната волтина ќелија. Поточно, може да биде пресметан $E^\circ_{\text{ќелија}}$ врз основа на реакцијата на ќелијата без притоа да биде напишана шемата на ќелијата. Ова е покажано во примерот 18.5.

Пример 18.5

Израмни ја следнава оксидационо-редукциона равенка и определи ја вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за реакцијата.

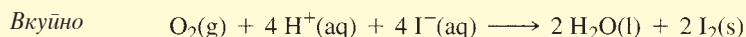
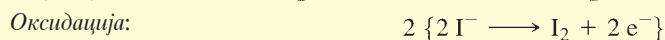
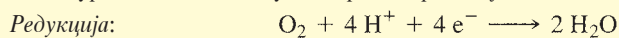


СТРАТЕГИЈА

Прво треба да ја прикажеме редокс-равенката преку две полуравенки за оксидација и за редукција. Потоа ќе ја израмниме равенката врз основа на полуреакциите, според методот опишан во Глава 18.1. Потоа ќе го дополниме одговорот на задачата користејќи ги податоците за E° од табелата 18.1 и равенката (18.2).

РЕШЕНИЕ

Израмнетите полуреакции, како и вкупната редокс-реакција се следниве



Ако оваа реакција се одвива во волтина ќелија, полуреакцијата на *редукција* би била на катодата, а полуреакцијата на *оксидација* на анодата. Според ова, може да напишеме

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ(\text{редукција}) - E^\circ(\text{оксидација}) \end{aligned}$$

Потоа, вредностите за E° за редукциската и оксидацииската полуравенка може да ги најдеме во табелата 18.1:

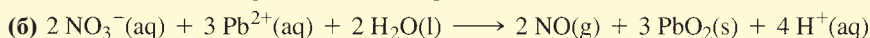
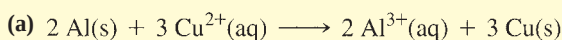
$$E^\circ_{\text{ќелија}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = + 1.229 \text{ V} - 0.535 \text{ V} = + 0.694 \text{ V}$$

ПРОЦЕНА

Прво да забележиме дека иако оксидацииската полуравенка ја помноживме со два, вредноста за $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ воопшто не ја променивме, бидејќи E° е интензивно својство. За да се убедиме дека сме користеле правилни знаци на физичките величини, да потенцираме дека двете вредности за E° се позитивни величини и разликата помеѓу поголемата вредност (онаа за редукцијата) и помалата вредност (онаа за оксидацијата) е исто така позитивна вредност.

ВЕЖБА 18.5A

Пресметај ја вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за секоја од следниве редокс-реакции.



ВЕЖБА 18.5B

Напиши израмнета равенка за оксидацијата на $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ до $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ со $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ кој се редуцира до $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ во кисела средина и определи ја вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за редокс-реакцијата.

18.5 Електроден потенцијал, спонтана промена и рамнотежа

Кога се случува некоја реакција во волтина ќелија истовремено се извршува некаква работа. Оваа работа е наречена електрична работа, бидејќи е извршена од електрични полнежи во движење. Вкупната работа е производ од (1) потенцијалот на ќелијата $E_{\text{ќелија}}$; (2) бројот на молеви електрони разменети помеѓу електродите, n ; и (3) електричниот полнеж за мол електрони-физичка величина наречена **Фарадеева константа**, F , чија вредност е 96.485 кулони на мол:

$$w_{\text{елект}} = n F E_{\text{ќелија}} \quad (18.3)$$

Производот $nFE_{\text{ќелија}}$ има единици волт $\times$ кулон. Од дефиницијата за волт, $1V = 1J/1C$ (страница 757), гледаме дека единица за електричната работа е џул: $1J = 1V \cdot C$.

Електричната работа е поврзана со промената на слободната енергија на следниов начин: максималното количество корисна работа што може системот да ја изврши е $-\Delta G$, и ова максимално количество работа може да биде изведено како електрична работа. Оттука, електричната работа изведена од волтината ќелија е

$$-\Delta G = w_{\text{елект}} = n F E_{\text{ќелија}}$$

Според тоа, за оксидационо-редукциона реакција може да напишеме

$$\Delta G = -n F E_{\text{ќелија}} \quad (18.4)$$

Да забележиме дека во оваа равенка не го употребивме симболот „ $^{\circ}$ “. Ознаката $E_{\text{ќелија}}$ без спомнатиот симбол означува дека условите на електродите не се стандардни, а растворите не мора да имаат концентрација 1 M, ниту гасовите притисок 1 atm. Слично, симболот ΔG употребен на местото од ΔG° се однесува на нестандартни услови. Сепак, равенката (18.4) има универзално значење и може да се користи и кога супстанциите се во својата стандардна состојба, па може да напишеме

$$\Delta G^{\circ} = -n F E_{\text{ќелија}} \quad (18.5)$$

Критериум за спонтани редокс-реакции

Знаме од главата 17 дека хемиската реакција е спонтана ако ΔG има негативна вредност. Равенката (18.4) покажува дека ΔG е негативна величина, тогаш $E_{\text{ќелија}}$ мора да е позитивна вредност. Овие два факти заедно водат до следниве заклучоци во врска со спонтани реакции:

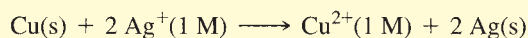
- Ако $E_{\text{ќелија}}$ е позитивна величина, тогаш ΔG е негативна величина, и оттука директната реакција е спонтана (од лево кон десно).
- Ако $E_{\text{ќелија}}$ е негативна величина, тогаш ΔG е позитивна величина, па директната реакција не е спонтана.
- Кога реакцијата во ќелијата се одвива во обратна насока, тогаш $E_{\text{ќелија}}$ и ΔG го менуваат знакот.

При пресметувањето на $E_{\text{ќелија}}$ со помош на стандардните електродни потенцијали прикажани во табелата 18.1, добивавме вредност за *стандардниот* потенцијал на ќелијата, $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$. Според тоа, секој заклучок изведен врз основа на вредноста на $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$ важи кога и реактанти и продукти на реакцијата се во нивната стандардна состојба. Меѓутоа, *квалификациите* заклучоци донесени врз основа на стандардните услови важат и во широк интервал на нестандартни услови.

Во примерот 18.6 ќе ги примениме нашите нови критериуми за спонтана промена и за $E_{\text{ќелија}}$.

Пример 18.6

Дали бакарот може да ги истисне сребрените јони од водни раствори? Односно дали реакцијата

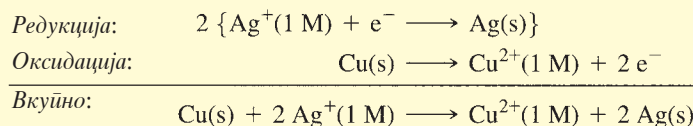


Може да се одвива спонтано од лево кон десно?

СТРАТЕГИЈА

Мора да ја раздвоиме вкупната реакција на две полуреакции, да ги определиме вредностите на E° за секоја полуреакција, а потоа да ги искombинираме тие вредности и да ја пресметаме вредноста на $E^\circ_{\text{келлија}}$. Ако добиената вредност на $E^\circ_{\text{келлија}}$ е позитивна, тогаш директната реакција е спонтанa.

РЕШЕНИЕ

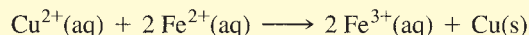


$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{келлија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ(\text{редукција}) - E^\circ(\text{оксидација}) \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \\ &= 0.800 \text{ V} - 0.340 \text{ V} = 0.460 \text{ V} \end{aligned}$$

Бидејќи $E^\circ_{\text{келлија}}$ е позитивна вредност, директната реакција е спонтанa. Бакарот треба да ги истисне сребрените јони од растворот.

ВЕЖБА 18.6А

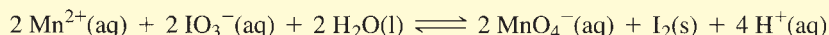
Дали реакцијата



ќе се одвива спонтано при стандардни услови?

ВЕЖБА 18.6Б

Во реакцијата



сите учесници се во својата стандардна состојба. Во која насока реакцијата е спонтанa. Објасни.



Филм за редокс-хемија на
железото и бакарот

Да забележиме дека спонтаната реакција во примерот 18.6 е истата онаа прикажана на сликата 18.1. Таму видовме дека реакцијата се одвива кога лента од бакар е потопена во воден раствор на сребронитрат.

Важно е да разбереме дека предвидувањата на спонтаноста на редокс-реакциите изведени врз основа на концептот за електрохемиски ќелии, еднакво важат и за редокс-реакциите во кои реактантите се во директен контакт.

Повторен осврт на низата на активност на металите

Сега може да дадеме теоретско објаснување за низата на активност на металите што беше воведена во Глава 4.4. Врз основа на релацијата помеѓу $E^\circ_{\text{келлија}}$ и насоката на спонтанa промена може да предвидиме дека некој метал А, кој е во контакт со раствор на јони на метал Б, може да ги истиснува овие јони, ако металот Б е над металот А во низата на активност на металите, која е подредена во насока на опаѓање на вредностите на електродните потенцијали, идентично како во табелата 18.1. Ако во оваа низа го додадеме и водородот, тогаш може да кажеме дека металите што се појавуваат во листата под водородот (на пример Fe, Zn и Al) ќе реагираат со киселини (раствори што имаат H^+ како единствен оксидациски агенс) и притоа ќе се создава $\text{H}_2(\text{g})$. Метали што се во низата над водородот (над стандардната водородна електрода), (на пример Cu и Ag), нема да го

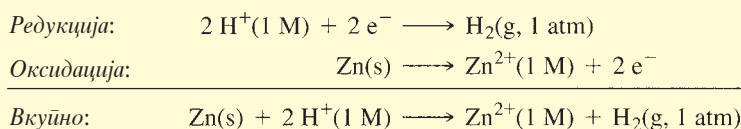
истиснуваат $\text{H}_2(\text{g})$ од раствори што содржат $\text{H}^+(\text{aq})$. Овие заклучоци се идентични со оние што ги донесовме претходно за низата на активност на металите (слика 4.13).

Пример 18.7 Концепциски пример

Фотографијата на слика 18.11 прикажува ленти од бакар и цинк, меѓусебно поврзани и заедно вронети во раствор на $\text{HCl}(\text{aq})$. Објасни што се случува. Односно, на кој гас се должат меурите на површината од цинкот и бакарот?

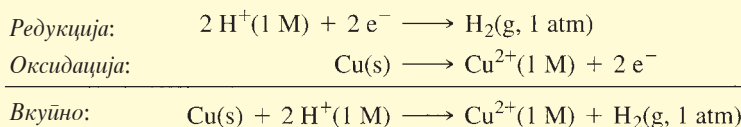
АНАЛИЗА И ЗАКЛУЧОЦИ

Некој метал може да реагира со $\text{HCl}(\text{aq})$ и притоа да се издвојува $\text{H}_2(\text{g})$ со редукција на $\text{H}^+(\text{aq})$, доколку металот е над $\text{H}_2(\text{g})$ во низата на активност на металите (слика 4.13), или е под $\text{H}_2(\text{g})$ доколку низата е подредена според опаѓањето на електродните потенцијали, како во табелата 18.1. Врз основа на вредностите за E° , цинкот ги исполнува овие предуслови:



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{келџа}} &= E^\circ(\text{редукција}) - E^\circ(\text{окисидација}) \\ &= E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= 0.000 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 0.763 \text{ V} \end{aligned}$$

Според тоа, меурчињата на цинкот се од гасовит водород, добиен со реакција помеѓу Zn со $\text{HCl}(\text{aq})$. Но зошто се формираат гасни меури на бакарот кога тој е под $\text{H}_2(\text{g})$ во низата на активност на металите, или е над $\text{H}_2(\text{g})$ кога подредувањето е според електродниот потенцијал како во табелата 18.1? Според овие податоци, Cu не треба да го истиснува $\text{H}_2(\text{g})$ од $\text{HCl}(\text{aq})$.



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{келџа}} &= E^\circ(\text{редукција}) - E^\circ(\text{окисидација}) \\ &= E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \\ &= 0.000 \text{ V} - (0.340 \text{ V}) = -0.340 \text{ V} \end{aligned}$$

Негативната вредност за $E^\circ_{\text{келџа}}$ укажува дека реакцијата на $\text{Cu}(\text{s})$ со $\text{HCl}(\text{aq})$ не е спонтанa. Сепак, постои логично објаснување за појавата на гасни меурчиња на бакарот. Гасот е повторно H_2 формиран со редукција на H^+ , но не поради реакција со $\text{Cu}(\text{s})$. Електроните што се потребни за редукција на H^+ до H_2 на бакарот доаѓаат од цинкот. Бакарот, како извонреден електричен проводник, кога е во контакт со цинкот, ги пренесува електроните од цинкот. Според ова, $\text{H}_2(\text{g})$ ќе се формира на цинкот, но нема да се формира на бакарот доколку тој не е поврзан со цинковата лента.

Уредот на слика 18.11 е во суштина волтина ќелија. Делот од редукциската полуреакција што се случува на бакарот е физички раздвоен од оксидациската полуреакција што се случува на цинкот. Електроните се движат од цинкот кон бакарот.

ВЕЖБА 18.7А

Дај логично објаснување за она што се случува во батеријата од лимон на сликата 18.2.

ВЕЖБА 18.7Б

Што очекуваш да се случи на сликата 18.11 ако (а) $\text{HCl}(\text{aq})$ се замени со $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$; (б) $\text{HCl}(\text{aq})$ се замени со $\text{HNO}_3(\text{aq})$; (в) лентата од бакар биде заменета со течна жива на дното од садот со $\text{HCl}(\text{aq})$, при што цинковата лента да ја допира живата.



▲ СЛИКА 18.11 Уред составен од бакар и од цинк потопени во $\text{HCl}(\text{aq})$.

Константа на рамнотежа за редокс-реакции

Равенката (17.12) ја дава важната релација помеѓу ΔG° и K_{eq} , која важи за која било реакција, $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$; од друга страна, од равенката (18.5) гледаме дека ΔG° е еднакво на $-nFE^\circ_{\text{келџа}}$, според тоа, врската помеѓу K_{eq} и $E^\circ_{\text{келџа}}$ е:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -nFE^\circ_{\text{келџа}}$$

Оттука, може да напишеме

$$E^\circ_{\text{келџа}} = \frac{RT \ln K_{\text{eq}}}{nF} \quad (18.6)$$

Во горната равенка, $E^\circ_{\text{келџа}}$ е стандарден потенцијал на ќелијата, R е универзална гасна константа ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T е термодинамичка температура, n е број електрони вклучени во редокс-реакцијата и F е Фарадеева константа. Најчесто, вредноста за $E^\circ_{\text{келџа}}$ се пресметува врз основа на табеларни податоци за E° , кои се однесуваат за 25°C . Бидејќи изразот RT/F има иста вредност при сите пресметки, за температура од 25°C тој се заменува со неговата бројна вредност од $0,025693 \text{ V}$. (Да забележаме дека единицата V (волт) го заменува односот J/C (џул/кулон))

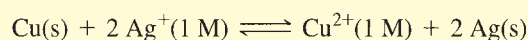
Еквивалентниот израз во кој фигурира вообичаениот логаритам е равенка $E^\circ_{\text{келџа}} = (0,059160 \text{ V}/n) \log K_{\text{eq}}$. Забележи дека бројот во оваа равенка е еднаков со оној во Нернстовата равенка (страница 770).

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{келџа}} &= \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} = \frac{8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{n \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln K_{\text{eq}} \\ &= \frac{0,025693 \text{ V}}{n} \ln K_{\text{eq}} \end{aligned} \quad (18.7)$$

Бројот на електрони n може да биде определен од полуреакциите: тоа е бројот на електрони што се јавуваат било во редукциската или оксидациската полуравенка, но само откако коефициентите ќе бидат приспособени за изедначување на вкупната редокс-равенка. Односно, n е бројот на електрони што при собирање на полуравенките се поништуваат во израмнета редокс-равенка.

Пример 18.8

Пресметај ја вредноста на ΔG° и K_{eq} при 25°C за реакцијата

**СТРАТЕГИЈА**

Кога ќе погледнеме во полуравенките, како и во вкупната равенка за оваа реакција зададени во примерот 18.6, гледаме дека бројот на електрони во секоја полуравенка е 2, односно $n = 2$. Вредноста за $E^\circ_{\text{келџа}}$ изнесува $+0,460$. Вредноста за ΔG° ќе ја добиеме со замена на вредностите за $E^\circ_{\text{келџа}}$, F и $n = 2$ во равенката (18.5). За добивање на K_{eq} може да ја искористиме равенката (18.7).

РЕШЕНИЕ

За пресметување на ΔG° ги заменуваме соодветните величини во равенката (18.5):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{келџа}}$$

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol e}^- \times 96,485 \text{ C/mol e}^- \times 0,460 \text{ V} = -8,88 \times 10^4 \text{ J (or } -88,8 \text{ kJ)}$$

За пресметување на K_{eq} ја заменуваме вредноста на $E^\circ_{\text{келџа}}$ во равенката (18.7), при што најпрво ќе ја најдеме вредноста за $\ln K_{\text{eq}}$, а потоа вредноста на K_{eq} .

$$E^\circ_{\text{келџа}} = \frac{0,025693 \text{ V}}{n} \ln K_{\text{eq}}$$

$$0,460 \text{ V} = \frac{0,025693 \text{ V}}{2} \ln K_{\text{eq}}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{2 \times 0,460 \cancel{\text{V}}}{0,025693 \cancel{\text{V}}} = 35,8$$

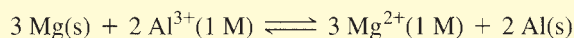
$$K_{\text{eq}} = \text{e}^{35,8} = 4 \times 10^{15}$$

ПРОЦЕНА

Во задачите од овој вид мора да се осигуваме во соодветноста на бројните вредности за ΔG° и K_{eq} . Ако по грешка го испуштиме негативниот знак во равенката (18.5), ќе добиеме голема позитивна вредност за ΔG° , што ќе укажува дека директната реакција практично нема да може да се одвива. Од друга страна, голем позитивен степен на 10 за вредноста на K_{eq} значи дека реакцијата оди практично докрај. Ако се добие ваква ситуација, јасно е дека резултатот е грешен.

ВЕЖБА 18.8А

Пресметај ја вредноста на ΔG° и K_{eq} при 25 °C за реакцијата

**ВЕЖБА 18.8Б**

Пресметај ја вредноста на K_{eq} за реакцијата на метално сребро со азотна киселина. Притоа, среброто оксидира до Ag^+ , а нитратите се редуцираат до NO(g) .

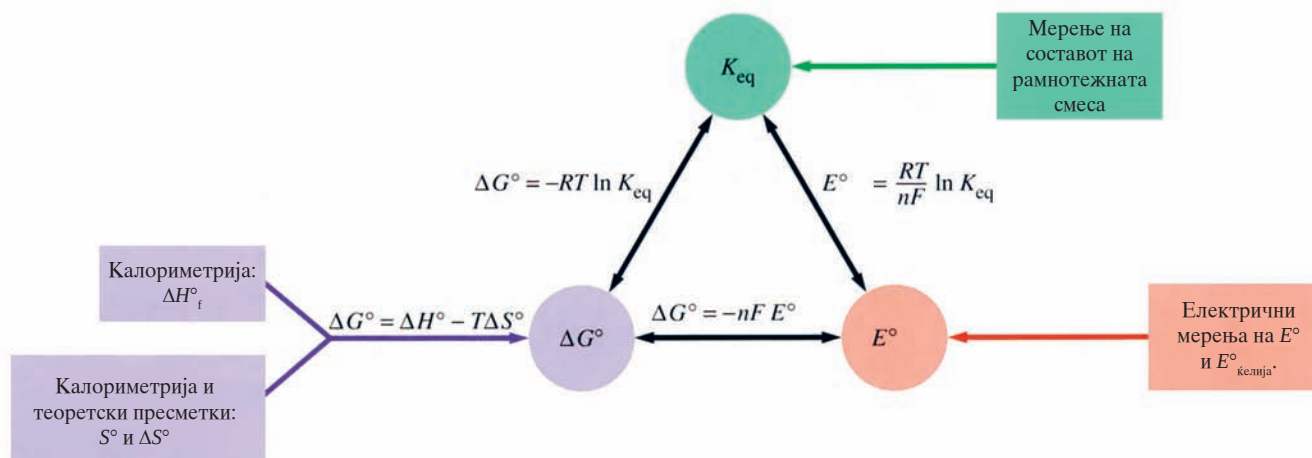
Термодинамика, рамнотежа и електрохемија: заклучок

На момент да направиме кратка пауза и да ја погледнеме сликата 18.12, која ќе ни помогне да се потсетиме на некои важни равенки. Во центарот на сликата се поставени три меѓусебно поврзани величини, ΔG° , K_{eq} и $E^\circ_{\text{келџа}}$. Нив ги поврзавме со двојно насочени стрелки, за да покажеме дека знаејќи ја едната величина може да се пресмета другата, при што таа релација важи во двете насоки. На темињата од оваа триаголна шема се зададени основните експериментални методи за определување на овие величини.

Калориметриските мерења се многу прецизни и тие се важни за определување на ΔG° . Електрохемиските мерења се меѓу најпрецизните мерења што можат да се направат во хемиска лабораторија и тие се важен алат за определување на вредностите на ΔG° , K_{eq} и $E^\circ_{\text{келџа}}$. Од друга страна, вредноста на K_{eq} може да се пресмета преку определување на составот на рамнотежната смеса, но овој метод ретко се користи за определување на ΔG° и $E^\circ_{\text{келџа}}$. Табелата 18.2 дава дополнителни компаративни информации за ΔG° , K_{eq} и $E^\circ_{\text{келџа}}$.



Активност за термодинамика, рамнотежа и електрохемија



▲ СЛИКА 18.12 Сумарен приказ на релациите во термодинамика, рамнотежата и електрохемијата

Табела 18.2 Споредба на ΔG° , K_{eq} и $E^\circ_{\text{келџа}}$

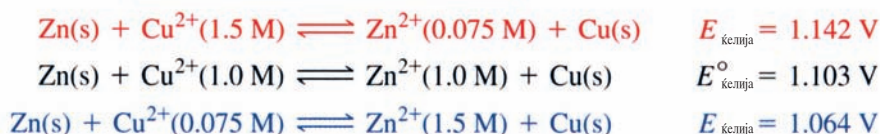
	ΔG°	K_{eq}	$E^\circ_{\text{келџа}}$
Рамнотежа при стандардни услови	0	1	0
Спонтана реакција при стандардни услови	< 0	> 1	> 0
Приближен интервал на вредности што вообичаено се среќаваат	± неколку стотици кJ	$10^{\pm 100}$	± неколку волти

18.6 Влијание на концентрацијата врз потенцијалот на ќелијата

Стандардниот потенцијал на ќелијата, $E^\circ_{\text{ќелија}}$, е многу корисна величина, но најголем дел експерименти со електрохемиска ќелија и со пресметките што потоа следуваат се направени во нестандардни услови. Најпрво да ја проучиме врска помеѓу $E^\circ_{\text{ќелија}}$ и $E_{\text{ќелија}}$. За оваа цел да се вратиме на ќелијата од сликата 18.4.

Според принципот на Ле Шателје, директната реакција ќе биде фаворизирана со зголемување на концентрацијата на Cu^{2+} и/или намалување на концентрацијата на Zn^{2+} . Кога се фаворизира директната реакција, се зголемуваат вредностите $-\Delta G$ и $E_{\text{ќелија}}$. Повратната реакција ќе биде фаворизирана со намалување на концентрацијата на Cu^{2+} и зголемување на Zn^{2+} . Во овој случај опаѓаат вредностите на $-\Delta G$ и $E_{\text{ќелија}}$. Реакциите во ќелијата, како и потенцијалот на ќелијата, се прикажани подолу при стандардни услови и при две нестандардни состојби.

Зголемувањето на $[\text{Cu}^{2+}]$ или намалувањето на $[\text{Zn}^{2+}]$ ја фаворизира директната реакција



Намалувањето на $[\text{Cu}^{2+}]$ или зголемувањето на $[\text{Zn}^{2+}]$ ја фаворизира повратната реакција

Сега да го разгледаме проблемот малку попрецизно, користејќи неколку познати равенки. Да почнеме со равенката (17.11), која ги поврзува ΔG° , ΔG и реакцискиот коефициент Q :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Во оваа равенка може да ги замениме следниве равенки:

$$\Delta G = -nFE_{\text{ќелија}} \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{ќелија}}$$

Притоа се добива

$$-nFE_{\text{ќелија}} = -nFE^\circ_{\text{ќелија}} + RT \ln Q$$

Потоа ги менуваме знаците,

$$nFE_{\text{ќелија}} = nFE^\circ_{\text{ќелија}} - RT \ln Q$$

и ја решаваме равенката по $E_{\text{ќелија}}$:

$$E_{\text{ќелија}} = E^\circ_{\text{ќелија}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Ако ја ограничиме нашата пресметка за 25°C (298,15 K), факторот RT/F може да се замени со 0,025693 V, како што впрочем направивме во равенката што ги поврзува $E^\circ_{\text{ќелија}}$ и K_{eq} :

$$E_{\text{ќелија}} = E^\circ_{\text{ќелија}} - \frac{0.025693 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Оваа равенка најчесто се пишува со користење обичен (декаден) логаритам. За претворање на природен логаритам во декаден, вредноста 0,025693 V мора да ја помножиме со $\ln 10$, што е еднакво на 2,3026. Односно, $0,025693 \times 2,3026 = 0,059161$, што се заокружува на 0,0592 V. Оттука, равенката ќе ја пишуваме во следниов облик:

$$E_{\text{ќелија}} = E^\circ_{\text{ќелија}} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.8)$$

Оваа равенка, која се вика **Нернстова равенка**, ја дава релацијата помеѓу потенцијалот на ќелијата, $E_{\text{ќелија}}$, при нестандардни услови со стандардниот потенцијал на ќелијата, $E^\circ_{\text{ќелија}}$, и концентрацијата на реактантите и продуктите изразена преку реакцискиот коефициент, Q . Во оваа равенка, n е број на електроните што учествуваат во реакцијата на ќелијата.

Нернстовата равенка е особено корисна за определување на концентрацијата на различните облици што учествуваат во реакцијата на ќелијата преку мерење на $E_{\text{ќелија}}$. Исто така, равенката ни овозможува да разбереме што се случува со вредноста на $E_{\text{ќелија}}$ кога во

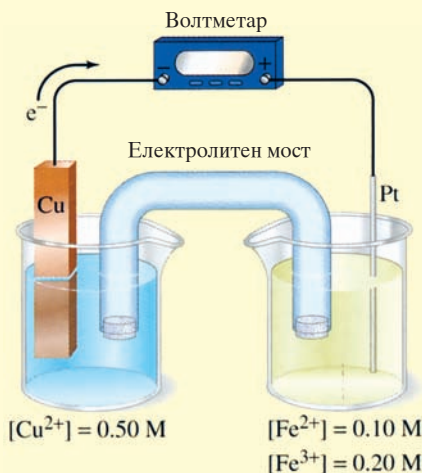


▲ Валтер Нернст (Walther Nernst) (1864-1941) е славен поради неколку достигнувања во хемијата. Нернстовата равенка ја формулирал уште во 1889 г., кога имал само 25 години. Истата година го предложил концептот за производ на растворливост. Во 1906 г. ја предложил хипотезата што денес ја знаеме како трет закон на термодинамиката.

ќелијата тече струја. Со текот на реакцијата расте концентрацијата на продуктите, а опаѓа на реактантите; како резултат на ова, Q расте, а $E_{\text{ќелија}}$ опаѓа, постигнувајќи вредност нула во услови на рамнотежа.

Пример 18.9

Пресметај ја вредноста што треба да се појави на волтметарот за волтината ќелија прикажана на сликата 18.13.



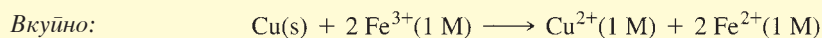
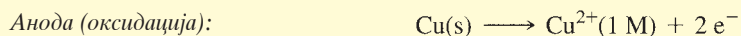
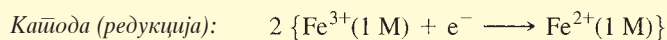
◀ СЛИКА 18.13 Илустрација на примерот 18.9

СТРАТЕГИЈА

Прво ќе ги искористиме податоците од табелата 18.1 за пресметување на $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$ за реакцијата на ќелијата. Потоа ќе го определиме реакцискиот коефициент Q и со него ќе ја определиме вредноста на $E_{\text{ќелија}}$, што е еднаква со вредноста на потенцијалот што ќе се појави на волтметарот.

РЕШЕНИЕ

Насоката на движење на електроните што е покажана на сликата 18.13 ни овозможува да ги детектираме анодата и катодата за стандардније полуреакции:

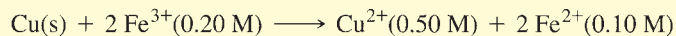


$$E^{\circ}_{\text{ќелија}} = E^{\circ}(\text{катода}) - E^{\circ}(\text{анода})$$

$$= E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2+}}$$

$$= 0.771 \text{ V} - 0.340 \text{ V} = 0.431 \text{ V}$$

Според ова, ја бараме вредноста за $E_{\text{ќелија}}$ за волтина ќелија за која $E^{\circ}_{\text{ќелија}} = +0.431 \text{ V}$, $n = 2$, и реакцијата на ќелијата е



Почнуваме со Нернстовата равенка (18.8):

$$E_{\text{ќелија}} = E^{\circ}_{\text{ќелија}} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$= 0.431 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right)$$

$$= 0.431 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \left(\frac{0.50(0.10)^2}{(0.20)^2} \right)$$

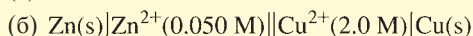
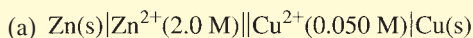
$$= 0.431 \text{ V} - (0.0296 \text{ V} \times \log 0.125) = 0.431 \text{ V} - (-0.027) \text{ V} = +0.458 \text{ V}$$

ПРОЦЕНА

Во реакцијата на оваа ќелија, вредностите за концентрациите се $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,50 \text{ M}$, што одговара на една десетина и една петтина од стандардните вредности, соодветно. Според принципот на Ле Шателје, овие концентрации ја фаворизираат директната реакција. Повратната реакција е фаворизирана со оглед на фактот дека концентрацијата $[\text{Fe}^{3+}] = 0,20 \text{ M}$ е една петтина од стандардната концентрација. Свкупно, факторите што се во прилог на директната реакција надвладуваат, што значи дека $E_{\text{ќелија}} > E^{\circ}_{\text{ќелија}}$, а конкретните вредности се $0,458 \text{ V}$ за $E_{\text{ќелија}}$ во однос на $0,431 \text{ V}$ за $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$.

ВЕАЖБА 18.9А

Со помош на Нернстовата равенка определи ја вредноста $E_{\text{ќелија}}$ при 25°C за следниве волтини ќелии.



ВЕЖБА 18.9Б

Опреди ја вредноста за $E_{\text{ќелија}}$ при 25°C за ќелијата $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(1,0 \text{ M})||\text{Cl}^{-}(0,25)|\text{Cl}_2(\text{g}, 0,50\text{atm}), \text{Pt(s)}$.

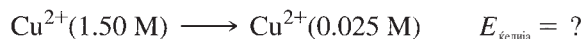
Концентрациски ќелии

Волтината ќелија прикажана на сликата 18.14 се разликува од досегашните ќелии заради тоа што двете електроди се идентични. Но растворите во двете полуќелии имаат различна концентрација, а тоа резултира со постоење на потенцијална разлика помеѓу електродите. Ако потенцијалот на волтината ќелија е определен исклучиво само од различната концентрација на растворената компонента што е во рамнотежа со две идентични електроди, тогаш ќелијата се нарекува **концентрациска ќелија**. Да видиме од каде доаѓа оваа разлика во потенцијалите и каква е природата на реакцијата на ќелијата.

При стандардни услови, концентрацијата на растворите би била идентична во двете полуќелии. Притоа не би течела струја низ ќелијата и потенцијалот на ќелијата би бил $E^{\circ}_{\text{ќелија}} = 0,0 \text{ V}$. Со вредноста $E^{\circ}_{\text{ќелија}} = 0,0 \text{ V}$ Нернстовата равенка се упростува и добива облик

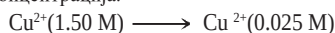
$$E_{\text{ќелија}} = -\frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Ајде да ја искористиме равенката (18.9) за да го пресметаме потенцијалот на следнава концентрациска ќелија:

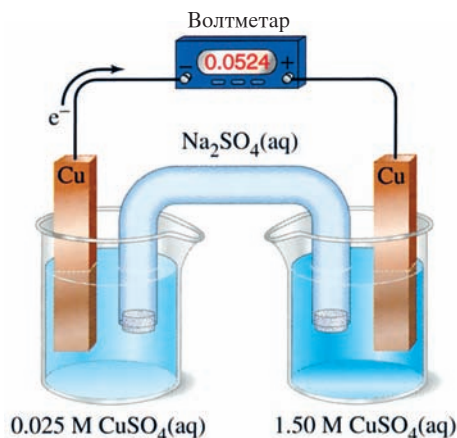


► СЛИКА 18.14 Концентрациска ќелија

Електродите се идентични во двете полуќелии, но растворите имаат различна концентрација. Движечката сила за реакцијата на ќелијата е тенденцијата на растворите да постигнат идентична концентрација:



ПРАШАЊЕ: Дали електроните ќе патуваат во насока на стрелката на сликата ако Cu^{2+} растворите си го заменат местото?





Електрохемија на срцето

Срцето е пумпа изградена од мускули и, како секое мускулно ткиво, неговата контракција е контролирана од соодветни електрични импулси. Во мускулите се создава електричната струја заради движење на јоните низ клеточните мембрани. Концентрацијата на јоните на натриум е висока надвор од клетката, а ниска во неа; концентрацијата на калиум-јоните е висока во клетката, а ниска надвор од неа. Овие концентрациски градиенти создаваат потенцијална разлика на клеточната мембрана наречена *мембрански потенцијал*.

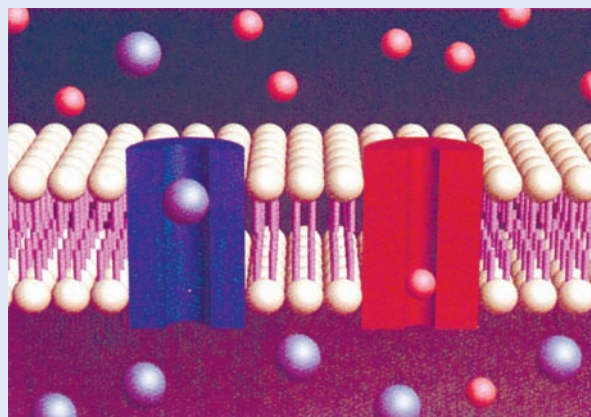
За разлика од другите мускули, срцето има сопствен електричен стимулатор за работа - тоа работи дури и кога е издвоено од нервниот систем во телото. Од друга страна, ако нервните завршетоци поврзани со рацете се отсечат, тогаш рацете ќе бидат засекогаш парализирани.

Срцевите клетки што ја контролираат неговата работа имаат природен електричен потенцијал, кој зависи главно од концентрацијата на натриум и калиум-јоните. Сите клеточни мембрани поседуваат механизам преку кој ги одржуваат K^+ јоните внатре во клетката, а ги исфрлаат Na^+ надвор од неа. Сепак, мал дел од K^+ јоните може спонтано да излезе надвор низ клеточната мембрана, што предизвикува вишок позитивен полнеж надвор и вишок негативен полнеж внатре во клетката. Кога потенцијалот ќе постигне некоја критична вредност, мембранските канали за влез на Na^+ јоните се отвораат и тие навлегуваат во клетката. Ова резултира со електрично празнење, односно со појава на струја, која речиси моментално се шири до другите срцеви клетки. Клетките реагираат организирано, оркестрирано, и срцето бие.

Калциумовите јоните исто така играат суштинска улога во работата на срцето. По електричното празнење, кое беше претходно објаснето, само во дел од секундата Ca^{2+} јоните навлегуваат во клетката. Кога текот на Ca^{2+} јоните ќе заврши, K^+ јоните повторно спонтано излегуваат надвор од клетката и ја воспоставуваат потенцијална разлика на клеточната мембрана.

Соодветната концентрација на K^+ јоните е од круцијално значење. Нормалната концентрација во крвта е од 3,5 до 5 mmol/L. Нормалниот однос на концентрации на K^+ јоните надвор и внатре во срцевите клетки е 30:1. Ако концентрацијата на K^+

јони е премногу ниска, јонската рамнотежа се нарушува и клеточните клетки имаат поголем потенцијал; тие се однесуваат како затегнат пиштол којшто не пука. Со други зборови, срцето не отчукува. Ако концентрацијата на K^+ е премногу висока во крвта, потенцијалот на клеточните клетки не е никогаш доволно голем за да се стимулираат неопходните сигнали и срцето престанува да работи. Губење на некое ткиво поради болест, губење телесни течности поради дијареја или интензивно повраќање и долготрајна употреба на диуретични лекови може да доведат до опасно ниско ниво на K^+ јоните. Интензивно користење диететски додатоци или болести на бубрезите што предизвикуваат намалено исфрлање на K^+ јоните предизвикува високо ниво на овие јони во крвта. Двата екстрими - висока или ниска концентрација на K^+ јони - доведуваат до затајување на срцевата работа.



▲ Компјутерски симулиран модел на дел од клеточната мембрана заедно со каналите за K^+ јони (сина) и Na^+ јони (црвено). Просторот надвор од клетката (горе) е богат со Na^+ , но сиромашен со K^+ јони. Во внатрешноста на клетката, течноста е богата со K^+ , а сиромашна со Na^+ јони.

Во овој случај $n = 2$ и $Q = 0,025/1,50$. Според тоа,

$$E_{\text{ќелија}}^{\text{теор}} = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0,025}{1,50} = -0,0296 \text{ V} \times \log 0,017$$

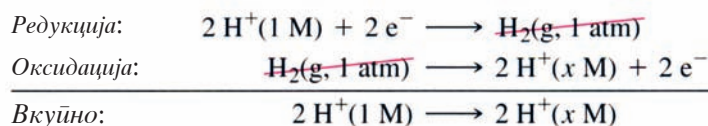
$$= -0,0296 \text{ V} \times (-1,77) = 0,0524 \text{ V}$$

Реакцијата во концентрациската ќелија покажува дека единствена промена е што поконцентрираниот раствор станува поразреден, а поразредениот станува поконцентриран. Тоа, во суштина, е идентично со појавата кога два раствора со различна концентрација ќе бидат во директен контакт. Ентропијата расте и процесот е спонтан.

Во концентрациската ќелија, природната тенденција на растворите да се мешаат е искористена за добивање електрична енергија.

Мерења на pH

Да претпоставиме дека имаме концентрациска ќелија составена од две водородни електрода. Една е стандардната водородна електрода, а другата има непозната pH-вредност, односно $[H^+] = x$. Ако $x < 1 \text{ M}$, а тоа е најчест случај, на нестандартната водородна електрода се одвива оксидација (анода), а редукција се одвива на стандардната водородна електрода (катода).



Потенцијалот на оваа концентрациска ќелија е зададен со следнава модификувана Нернстова равенка (18.9):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ќелија}} &= -\frac{0.0592\text{ V}}{2} \log \frac{x^2}{1^2} \\
 &= -0.0296\text{ V} \log x^2 \\
 &= -0.0296\text{ V} (2 \log x) = -(0.0592 \log x)\text{ V}
 \end{aligned}$$

Бидејќи за изразување на киселоста на раствор често го користиме изразот $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ $= -\log x$, за концентрациската ќелија може да напишеме

$$E_{\text{ќелија}} = (0.0592 \text{ pH})\text{ V}$$

Според ова, ако потенцијалот на ќелијата $E_{\text{ќелија}}$ е 0,225 V при 25 °C, непознатиот раствор има pH-вредност од $0,225\text{ V}/0,0592\text{ V} = 3,80$.

pH-метар

Претходната дискусија покажува дека може да се конструира концентрациска ќелија составена од стандардна и нестандартна водородна електрода за мерење на pH. Меѓутоа стандардната водородна електрода е тешко да се конструира и одржува, па затоа во практиката најчесто се користи друга референтна електрода со прецизна и позната вредност на E° . Исто така, нестандартната водородна електрода може да се замени со друга електрода позната како *стаплената електрода*. Оваа електрода се состои од сребрена жица покриена со AgCl(s) и потопена во раствор на HCl(aq), при што и жицата и растворот се затворени со тенка стаклена мембрана.

Кога електродата е потопена во раствор со непозната pH-вредност, H^+ јоните се распределуваат низ стаклената мембрана. Така, потенцијалот на сребрената жица ќе зависи од концентрацијата на H^+ јоните во непознатиот раствор. Така, потенцијалната разлика помеѓу референтната електрода и стаклената електрода ќе зависи од $[\text{H}^+]$ во непознатиот раствор. Сликата 18.15 покажува типичен pH-метар.



▲ СЛИКА 18.15 Стаклена електрода и pH-метар

Референтната електрода и стаклената електрода се поставени заедно во една комбинирана електрода. Потенцијалната разлика помеѓу двете електроди, претворена во pH-вредност (3,12), е прикажана на екранот на уредот.



Активност во врска со напречен пресек на сува ќелија



▲ Слика 18.16 Напречен пресек на Лекланшева (Leclanché) (сува) ќелија

Влажната паста се состои од $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ и $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$; Пастата содржи и црн јаглерод (хомогено распределени честици од јаглерод) и $\text{MnO}_2(\text{s})$.

18.7 Батерии: Користење хемиски реакции за добивање електрична струја

Во секојдневниот живот, секој уред што ја складира хемиската енергија за подоцна од неа да се добие електрична струја се вика *батерија*. Попрецизно зборувајќи, батерија се дефинира како уред во кој две или повеќе волтини ќелии се заедно поврзани. Според ова, „батерија“ што се состои од една ќелија со две електроди што се во контакт со еден или повеќе електролити, технички гледано, не е батерија, туку е обична *ќелија*. Од друга страна, автомобилскиот акумулатор е вистинска батерија, бидејќи е збир од (најчесто) шест волтини ќелии. Во оваа глава ќе разгледаме три различни вида ќелии или батерии.

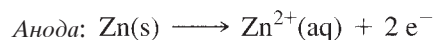
Сува ќелија

Во најголем дел од светлечките и малите електронски уреди користиме *примарни ќелии*. Реакциите во примарната ќелија се иреверзибилни, односно ќелијата не може повторно да се „наполни“. Во текот на употребата на батеријата реактантите се претвораат во продукти и кога тие ќе се потрошат, ќелијата е „мртва“. Типичен пример е *ќелијата на Лекланше* - позната и како сува ќелија - која шематски е прикажана на сликата 18.16.

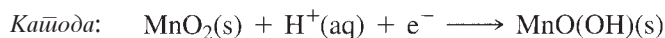
Цинковата кутија е анода, а инертната графитна прачка во контакт со $\text{MnO}_2(\text{s})$ е катада. Електролитот е влажна паста од NH_4Cl и ZnCl_2 . Ќелијата е наречена сува ќелија бидејќи нема слободно подвижна течност. Концентрираниот раствор на електролитот е згуснат во облик на паста со употреба на некој агенс, како што е на пример скробот. Шемата за ќелијата на Лекланше е



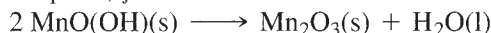
Реакциите што се одвиваат кога тече струја се многу сложени и не се целосно познати. Ние ќе дадеме само упростоено објаснување. Како што е покажано во шемата на ќелијата, металниот Zn на анодата оксидира до Zn^{2+} :



Редукциската реакција на катодата се чини дека е:

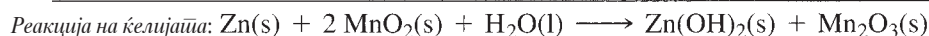
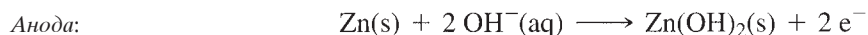
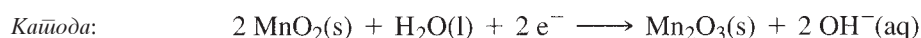


по што следува следнава реакција



Ќелијата на Лекланше е евтина и има максимален потенцијал од 1,55 V, но има два сериозни недостатоци: (1) за време на употребата потенцијалот брзо опаѓа, зашто се акумулира Zn^{2+} блиску до анодата и во нејзината околина се менува pH и (2) металниот цинк хемиски реагира со електролитот дури и кога батеријата не се користи.

Алкалните ќелии се поскапи отколку обичните суви ќелии, но траат подолго. Кутијата во која се сместени е поиздржлива и можат подолго да ни служат. Во алкална ќелија, наместо NH_4Cl , се користи NaOH или KOH. Редукциската полуреакција е идентична како во сувата ќелија, само што таа се одвива во алкална средина. Цинковите јони што се формираат во оксидационата полуреакција се поврзуваат со $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ јоните и формираат $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$:



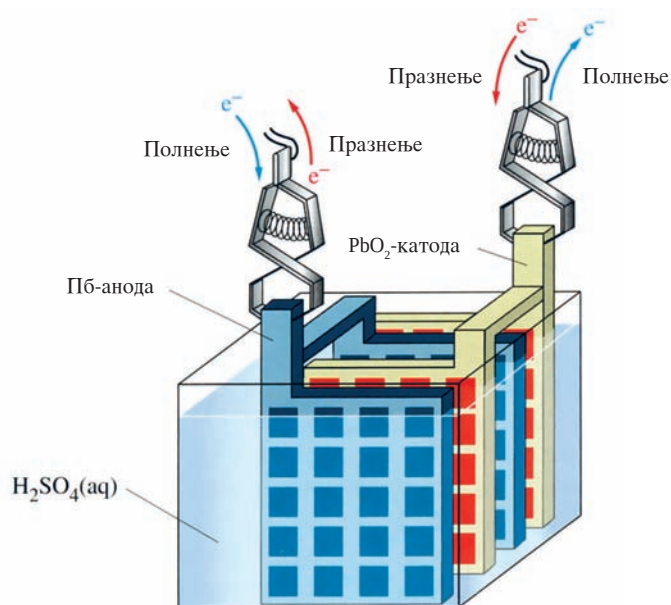
$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{ќелија}} &= E^{\circ}(\text{катода}) - E^{\circ}(\text{анода}) \\ &= E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3} - E^{\circ}_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}} \\ &= 0.118\text{ V} - (-1.246\text{ V}) = 1.364\text{ V} \end{aligned}$$

Во практиката, бидејќи условите во ќелијата не се стандардни, нејзиниот потенцијал не е 1,364 V, туку е малку повисок и изнесува околу 1,5 V.

Друга важна предност на алкалните ќелии е што нивниот потенцијал не се намалува толку брзо како кај сувата ќелија. Тоа е резултат на фактот што цинкови јони не се натрупуваат околу анодата и pH останува речиси константна вредност околу оваа електрода.

Оловен акумулатор

Оловниот акумулатор што се користи во автомобилите се заснова на т.н. секундарна ќелија, која може повторно да се наполни. Реакцијата во ќелијата е реверзибилна и може да се врати во својата почетна состојба. Акумулаторот може многупати да се полни и празни. Сликата 18.17 покажува дел од една ќелија во оловниот акумулатор.



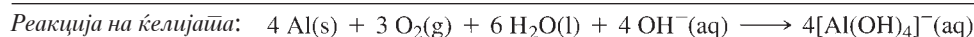
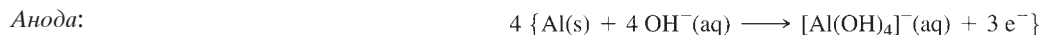
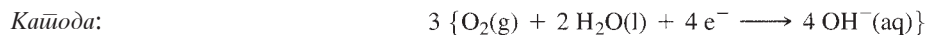
◀ СЛИКА 18.17 Оловен акумулатор (ќелија)

Составот на електродите, реакцијата на ќелијата и потенцијалот се опишани во текстот. Овде се покажани две анодни плочи (сино) паралелно поврзани. Паралелното поврзување ги зголемува површината на електродите и нивниот капацитет за произведување струја.

Неколку аноди и неколку катоди заедно се поврзани за да се зголеми капацитетот за создавање струја. Секоја ќелија има потенцијал малку поголем од 2 V, и шест ќелии се поврзани сериски, при што позитивниот крај на едната ќелија е поврзан со негативниот на соседната, при што се формира батерија со потенцијал од 12 V.

Анодата во оловниот акумулатор е изработена од легура на олово, а катодата е легура на олово импрегнирана со оловооксид. Електролитот е разредена сулфурна киселина. Полуреакциите и реакцијата на ќелијата се:

$$E^{\circ}_{\text{ќелија}} = E^{\circ}(\text{катода}) - E^{\circ}(\text{анода})$$

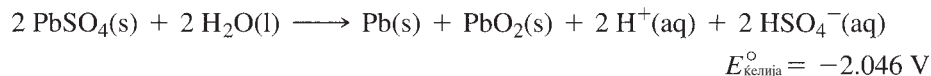


$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{ќелија}} &= E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E^{\circ}_{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}} \\ &= 0.401 \text{ V} - (-2.310 \text{ V}) = 2.711 \text{ V} \end{aligned}$$

Иако условите во оловната ќелија не се стандардни, потенцијалот на ќелијата е речиси идентичен со вредноста на $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$.

Како што протекува реакцијата на ќелијата, се таложи $\text{PbSO}_4(\text{s})$ и делумно ги покрива електродите, а добиената вода ги разређува растворот на сулфурна киселина. При ови услови акумулаторот се празни. Со поврзување на акумулаторот со надворешен извор на електрична струја, електроните можат да протекуваат во спротивна насока. Полуреакциите и реакцијата на ќелијата ќе се одвиваат во обратната насока и акумулаторот ќе се наполни.

Реакција при пополнење



Негативната вредност на $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$ покажува дека реакцијата не е спонтанa. Надворешниот извор на електрична струја мора да обезбеди минимум потенцијал од 2,046 V за секоја ќелија, односно $6 \times 2,046 \text{ V}$, за еден вообичаен оловен акумулатор од 12 V.

Во автомобилите, акумулаторот се празни при вклучување на моторот. Во текот на возењето, моторот го придвижува делот наречен алтернатор, кој произведува електрична струја за пополнење на акумулаторот. Според ова, акумулаторот постојано се полни додека работи моторот. Ако акумулаторот престане да работи (празен акумулатор), тогаш моторот може да се вклучи со помош на друг исправен акумулатор, при што во текот на работата празниот акумулатор повторно може да се наполни.

Кога се користи акумулаторот, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ се разређува, но киселината повторно се концентрира при неговото пополнење. Едноставен тест за состојбата на акумулаторот е да се измери густината на растворот на киселината. Колку што е тој поконцентриран, толку е густината поголема.

Во принцип, оловниот акумулатор би очекувале бесконечно да се користи. Во практиката тоа не е случај, главно поради формирање талог од ситни кристали на $\text{PbSO}_4(\text{s})$ врз електродите кога се празни акумулаторот. Ако акумулаторот е подолго празен, ситните кристали од $\text{PbSO}_4(\text{s})$ може да окупнат и да се издвојат од електродите. По оваа состојба, акумулаторот не може повеќе да се наполни. Оваа состојба, позната како „сулфатирање“, е една од главните причини за трајното оштетување на акумулаторот.

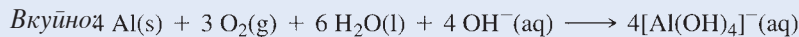
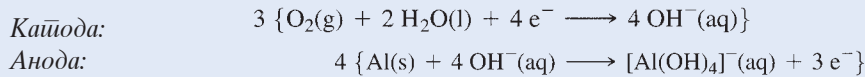
Други секундарни ќелии

Постојат огромен број различни видови ќелии, при што тешко е сите да се опфатат во овој текст, но ќе спомнеме уште неколку што денес имаат широка примена. *Никел-кадмиумовата ќелија* (NiCd) користи кадмиум како анода и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ како катода; таа може да биде наполнета и испразнета стотици пати. Ќелијата од NiCd има потенцијал од 1,2 V, за разлика од Леклашевата ќелија, која има 1,5 V. Овој потенцијал може да е недоволен за некои електронски уреди. На пример, уред што е нагоден да функционира со четири алкални ќелии (6,0 V) можеби нема да функционира правилно со четири NiCd -ќелии (4,8 V). Никел-кадмиум батериите се користат во многу безжични апарати.



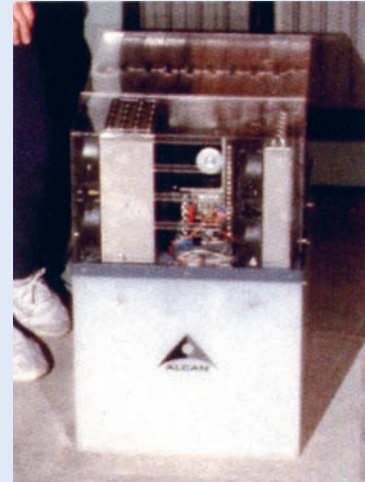
Воздушни батерии

Воздушните батерии користат кислород од воздухот како оксидациско средство. Редукциското средство е обично некој метал, на пример цинк или алуминиум. Во алуминиум-воздушната батерија оксидацијата се случува на алуминиумот, а редукцијата на електрода од јаглерод. Електролитот којшто циркулира во батеријата е NaOH(aq) . Алуминиумот оксидира до Al^{3+} ; бидејќи концентрацијата на OH^- јони е голема, се формира комплексен јон $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (страница 700):



$$\begin{aligned} E_{\text{кел.}}^{\circ} &= E^{\circ}(\text{катада}) - E^{\circ}(\text{анода}) \\ &= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - E_{\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}}^{\circ} \\ &= 0.401 \text{ V} - (-2.310 \text{ V}) = 2.711 \text{ V} \end{aligned}$$

При користење на батеријата, таа најпрво се полни со блокови од алуминиум и вода. Електролитот циркулира надвор од батеријата, каде што се создава $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$, кој полака се таложи во облик на $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. По употребата, алуминиум повторно се добива од $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ во фабрички услови. Оваа батерија може да се користи за електричен автомобил во опсег од неколку стотини километри, пред да има потреба повторно да се наполни и да се отстрани создадениот $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.



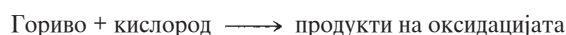
▲ Алуминиум-воздушната батерија користи кислород од воздухот како оксидациско средство и алуминиум како редукциско средство. Батеријата користи метален алуминиум и вода, а создава алуминиумхидроксид.

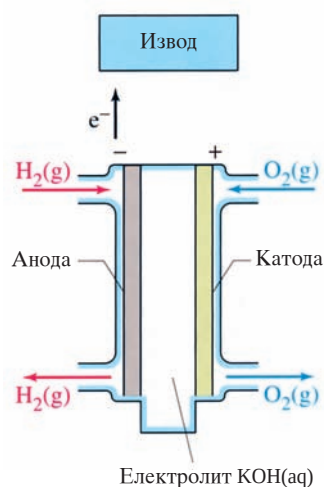
Никел-металхидридна ќелија (NiMH) користи метална легура како анода што содржи водород во облик на нестехиометриски метален хидрид, како што е LaNiH_x . За време на употребата, водородот во анодата оксидира и се добива вода. Бидејќи водородот има многу мала релативна атомска маса, NiMH -ќелијата е многу полесна од NiCd -ќелијата при идентична големина на ќелиите. Бидејќи не содржи кадмиум, NiMH создава помалку проблеми за животната средина по нејзиното користење. Како и NiCd -ќелијата, NiMH има потенцијал од 1,2 V.

Литиумскиите ќелии имаат предност поради малата густина на литиумот и неговиот многу негативен редукциски потенцијал. Типична литиумска батерија има потенцијал од 3–4 V, во зависност од конструкцијата, и е значително полесна од алкалната батерија со соодветна димензија. Денешните литиумски батерии не содржат метален литиум, туку литиум-кобалтоксид или литиум-манганоксид како анода. Електролитот се состои од органски растворувач што содржи јони на литиум. Многу модерни лаптоп-компјутери и мобилни телефони користат литиумски батерии, бидејќи тие се лесни и произведуваат повеќе енергија отколку NiCd -батерија со идентична големина. Денес се достапни и литиумски батерии што не се полнат и тие содржат железо како адитив. Железото го намалува потенцијалот на вредност од 1,5 V, па овие батерии можат да се користат во уреди каде што порано се користеле алкални батерии или Лекланшеви батерии.

Горивни ќелии

Модерната цивилизација користи фосилни горива; но горењето на фосилните горива, како и претворањето на топлината во електрична енергија, е енергетски неефикасен процес, со вкупната ефикасност е околу 30%. Од друга страна, волтина ќелија може да ја претвори хемиската енергија во електрична со ефикасност од околу дури 90%, а во некои случаи дури и со уште поголема од оваа. Бидејќи реакциите на согорување и реакциите во волтините ќелии вклучуваат редукција и оксидација, зошто да не се конструира волтина ќелија во која реакцијата на ќелијата ќе биде еквивалентна со реакцијата на согорување. Оваа идеја е веќе успешно реализирана, и научниците ги проучуваат ваквите ќелии веќе подолго од 50 години. Тие се наречени горивни ќелии, а реакцијата во нив е:



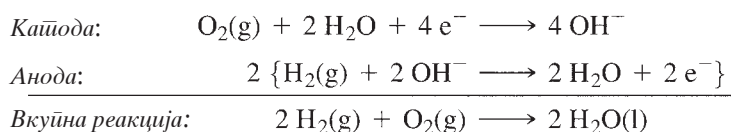


◀ СЛИКА 18.18 Горивна ќелија од водород и од кислород

Електродите се порозни и овозможуваат лесен пристап на гасовите до електролитот. Електродните материјали ги катализираат електродните реакции.

ПРАШАЊЕ: Зошто горивната ќелија „не умира“ како што често се случува со сувата ќелија.

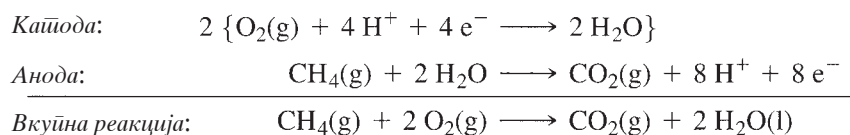
Во водород-кислород горивната ќелија, гасовитиот водород и кислород слободно циркулираат околу инертни раздвоени електроди што се во контакт со електролитот КОН(aq) (Слика 18.18). Реакциите во ќелијата се:



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \\ &= 0.401 \text{ V} - (-0.828 \text{ V}) = 1.229 \text{ V} \end{aligned}$$

Оваа вредност на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ се однесува за 25 °C. Водород-кислород горивните ќелии обично работат при повисока температура, при што нивниот работен потенцијал изнесува 1,0 или 1,1 V. Овој вид горивни ќелии широко се користени во вселенските летала, каде што покрај добиената струја, важен страничен продукт е добиената вода.

Водородот што се користи во оваа горивна ќелија најчесто се добива од некој јаглеводород, најчесто метан. Во принцип, горивната ќелија може директно да користи метан како гориво, при што реакциите се:



Друг индиректен метод со кој се постигнува практично истиот ефект е следнава реакција:



Водородот што се добива притоа, потоа се користи како гориво во ќелијата.

Постои голема надеж дека овој вид горивни ќелии ќе се употребуваат во автомобилската индустрија, бидејќи не произведуваат несакани продукти (освен поголема влажност на воздухот). Владините агенции овие возила ги категоризираат како возила со нулта емисија на штетни продукти.



▲ Прототипот на Дајмлер-Бенз, NECAR 3 се движи на горивна ќелија. Водородот се произведува во самиот автомобил од метанол.

18.8 Корозија: губење метали преку волтини ќелии

Редокс-реакциите генерираат електрична струја во волтините ќелии. Во исто време некои редокс-реакции предизвикуваат распаѓање на металите преку корозија, појава што има огромни економски последици. Се претпоставува дека само во САД корозијата одведува 70 милијарди долари. Можеби 20% од сето произведено железо во САД секоја година се потрошени поради корозија.

Најпрво да ја разгледаме корозијата на железото. На влажен воздух, железото може да биде оксидирано до Fe^{2+} , особено онаму каде што има гребнатини, отвори итн. Енергетската

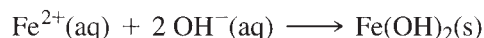
состојба на овие делови од површината на металот е повисока во однос на другиот дел од површината. Овие делови се наречени *анодни региони*, при што оксидацијата полесно се изведува во нив. Така, во анодните региони се создаваат празнини и вдлабнатини. Електроните што се ослободуваат поради оксидација се пренесуваат низ металот до други делови од неговата површина, наречени *катодни региони*, каде што атмосферскиот кислород $O_2(g)$ се редуцира до OH^- :



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катада}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} \\ &= 0.401 \text{ V} - (-0.440 \text{ V}) = 0.841 \text{ V} \end{aligned}$$

Корозијата на железото е спонтан редокс-реакција, како реакциите што протекуваат во волтините ќелии. Оксидацијата и редукцијата се случуваат на различни делови од металот. Електроните се пренесуваат преку металот, а струјниот круг се затвора преку електролитот во водата. Во северните земји, овој електролит често е смеса од делумно растопен снег и солта што се користи за посипување на патиштата; во регионите покрај морскиот брег, тоа е влагата од морската вода.

Железните јони Fe^{2+} патуваат од анодните области до катодните, каде што се сврзуваат со OH^- и формираат нерастворлив желез(II)хидроксид:



Најчесто, желез(II)хидроксидот понатаму оксидира со кислородот од воздухот до желез(III)хидроксид:



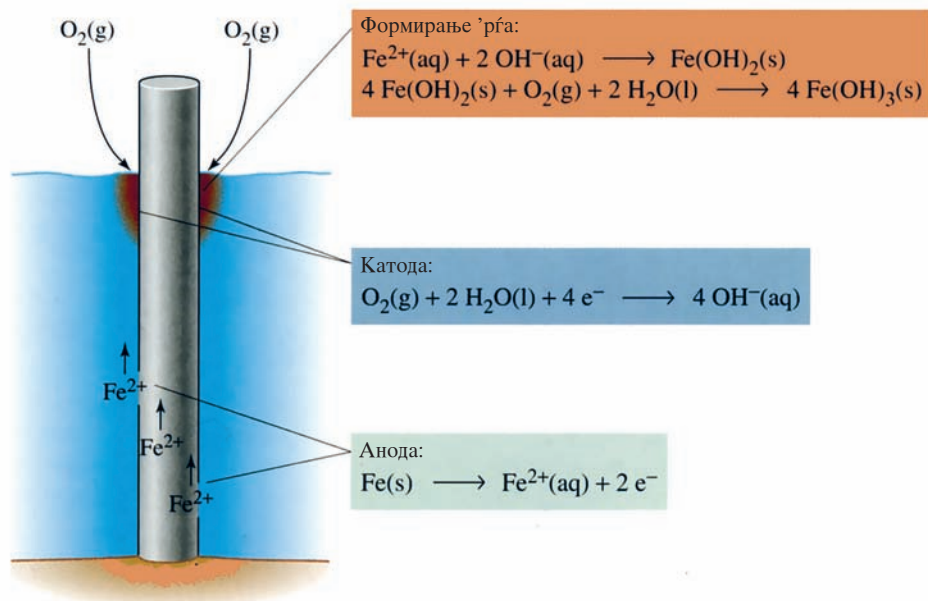
Железо(III)хидроксидот најчесто претставува хидратиран желез(III)оксид со состав: $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Овој материјал е познат како 'рѓа. Вкупниот процес што го опишавме е прикажан на сликата 18.19. За да ја покажеме сличноста со волтина ќелија, на сликата 18.19 е прикажана ситуација во која анодниот и катодниот регион се видливо оддалечени. Често на површината каде што се случува корозија, сите реакции се случуваат истовремено. Она што на крајот го забележуваме со текот на времето е наталожување на 'рѓа.



▲ Корозијата предизвикува големи загуби во економијата, како што се гледа од овој напуштен брод.



Активност во врска со одделните степени на процесот на корозија



◀ СЛИКА 18.19 Корозија на железен колец забиен во вода: електрохемиски процес

Оваа шема ги прикажува анодниот и катодниот регион, нивните полуреакции, како и конечното формирање 'рѓа. Катодниот регион е блиску до површината, каде што присуството на кислородот е најголемо. Анодниот регион е под површината на водата. Јоните $Fe^{2+}(aq)$ што се формираат во анодниот регион мигрираат кон катодниот регион, каде што се формира 'рѓа.

ПРАШАЊЕ: Зошто поставување на цврста пластична облога на границата помеѓу водата и воздухот би го намалило степенот на корозија?

Отпорноста на алуминиум кон корозија може да се зголеми со процес наречен **анодизација**, објаснет во Глава 21.3.



▲ Галванизирани клинци се добиваат со потопување челични клинци во стопен цинк за да се продолжи нивниот век.



▲ Жртвената магнезиумова анода што е закачена за челичната структура на бродот обезбедува заштита од корозија.

Алуминиумот оксидира полесно од железото. Знаејќи го ова, би очекувале алуминиумот да кородира побрзо од железото; но оваа претпоставка е спротивна на фактот дека алуминиумските конзерви за пиво и сокови фрлени покрај патиштата се исклучително долготрајни. Како е можно ова? Алуминиумот кога е изложен на воздух брзо се покрива со оксиден слој. Овој тенок оксиден филм е непропустлив за воздухот и ја штити површината на металот од понатамошна оксидација. За разлика од него, железниот оксид (рѓата) е порозен, при што и новата површина на металот е изложена на понатамошна корозија. Разликата во особините на производот на корозијата кај железото и алуминиумот е објаснувањето зошто конзерви од железо би исчезнале комплетно, а алуминиумските се чини дека се вечни.

Наједноставниот начин за заштита на железото од корозија е да се премачка неговата површина и да се заштити од контакт со кислород. Друг приод може да биде препокривање на железото со тенок филм од друг помалку активен метал, како што е случајот со препокривањето на челичните конзерви со калај. И во двата случаи, заштитата трае сè додека површината не се изгребе, напукне или издупчи. Конзервите обично 'рѓосуваат најпрво на местото каде што површината е изгребана или скршена. Калаисаните конзерви обично брзо 'рѓосуваат на местото каде што се продупчени или површината е напукната. Корозијата во овој случај е забрзана затоа што помалку активниот метал калај игра улога на голема катода на која се одвива редукциската полуреакција, користејќи ги електроните добиени со оксидација на долниот слој од железото, кој е аноден регион.

Целосно различен приод е да се заштити железото со **поактивен** метал, како што е препокривање со цинк; ова железо е познато како галванизирano железо. Оксидната заштита на цинкот, слично како кај алуминиумот, е тенка, цврста и непропустлива за воздухот. Не е важно дали оваа цинкова превлака на железото ќе напукне или ќе се оштети. Во таков случај цинкот продолжува да кородира, бидејќи цинкот полесно оксидира од железото.

Друг метод што е заснован на идентичен принцип е познат како катодна заштита. За некој железен или челичен објект да биде заштитен, на пр. брод, цевковод, резервоар, бојлер, заштитен систем во базен - се поврзува директно или со жица, со некој поактивен метал, како што е магнезиум, цинк или алуминиум. Површината на железото добива електрони од поактивниот метал и ја поддржува катодната полуреакција (редукција). Сè додека постои количество од поактивниот метал, железото е заштитено. Поактивниот метал се нарекува „**жртвена анода**“. Една од важните употреби на магнезиумот е како жртвена анода (околу 12 милиони тони секоја година во САД).

Друг пример за електрохемиска контрола на корозијата е постапката за отстранување на превлаката што се формира на среброто. Оваа превлака главно се состои од црн нерастворлив сребросулфид, кој се формира кога среброто ќе дојде во контакт со сулфурни соединенија присутни во атмосферата или во храната, како што се на пример јајцата. Ние може да го полираме среброто за да ја отстраниме превлаката, но на тој начин губиме и дел од среброто.

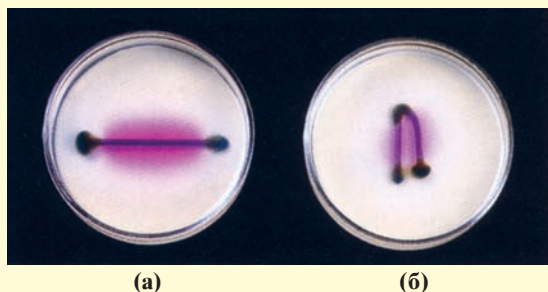
Друг метод за чистење на среброто е тоа да се доведе во контакт со алуминиумска фолија и да се потопи во $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$. Концентрацијата на Ag^+ јоните во растворот што е во контакт со $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ ќе биде екстремно мала, но сепак алуминиумот е толку силно редукциско средство што ќе ги редуцира Ag^+ јоните до елементарно сребро. Резултатот е што еден благороден метал се добива на сметка на евтин метал:



Натриумхидрогенкарбонатот (NaHCO_3) (познат како домашен прашок за печиво) игра улога како електролит за овозможување на реакцијата во волтината ќелија.

Пример 18.10 Концепциски пример

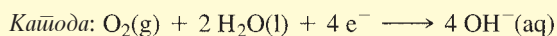
На сликата 18.10 железни клинци се ставени во топол колоиден раствор на агар во вода. Во оваа дисперзија уште се додадени индикатор фенолфтаlein и калиумферицијанид. Кога жолтиот дисперзен систем ќе се олади и ќе се остави да стои неколку часа, се претвора во гел и наскоро почнуваат да се формираат обоени региони - розов околу средината на шајката и син на двата краја. Објасни што се случува на сликата 18.20a.



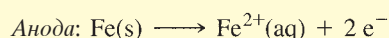
▲ СЛИКА 18.20 Доказ на корозијата на железото

АНАЛИЗА И ЗАКЛУЧОЦИ

Во главата 5 научивме дека фенолфталеин е рН-индикатор, кој е безбоен во кисела и неутрална средина, но розов во средина со рН поголема од 10. Причината за розовата боја е појавата на OH^- јони поради катодната полуреакција при корозија на железото:



Не може да има катодна без анодна полуреакција. Таа е:



Добиените Fe^{2+} јони реагираат со $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ формирајќи талог со сина боја, наречена „трибулово сино“ (во европската литература познато како „берлинско сино“, заб. прев.). Сината боја на краевите од клинецот покажува дека таму се анодните области; тие најлесно оксидираат зошто клинецот во тие делови е заострен (има повисока енергија). Розовата боја во средината укажува дека таму се катодните делови.

ВЕЖБА 18.10А

Објасни што се случува на сликата 18.20б и зошто таа ситуација се разликува во еден детаљ од онаа на сликата 18.20а?

ВЕЖБА 18.18Б

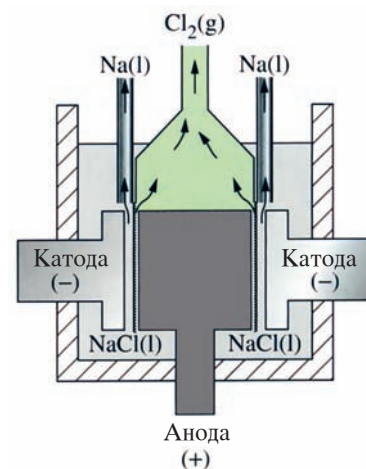
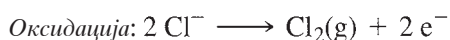
Претпостави дека при приготвувањето на експериментот на слика 18.20 отсутствуваат фенолфталеинот и ферицијанидот. Во ваков случај, што ќе може да се забележи во текот на експериментот?

Ќелии за електролиза

Во Глава 18.3 спомнавме дека комбинацијата од две полуќелии соодветно поврзани се вика електрохемиска ќелија. Ако ќелијата создава електрична струја преку спонтани реакции, се вика волтина ќелија. Сега да погледнеме од спротивната страна - неспонтани реакции во електрохемиски ќелии.

Кога електрична струја од надворешен извор протекува низ електрохемиска ќелија, во ќелијата се одвиваат неспонтани хемиски реакции, кои се нарекуваат електролиза, а ќелијата се нарекува ќелија за електролиза. Во понатамошниот дел на оваа глава ќе разгледаме некои реакции на електролиза и неколку ќелии во кои се одвива електролизата.

Ако користиме извор на еднонасочна електрична струја - батерија или електричен генератор - за да спроведеме електрична струја низ растоп на натриумхлорид, наскоро ќе забележиме дека на една од електродите се издвојува жолто-зелен гасовит хлор, а на другата електрода се формира течен метал со сребрена боја, кој полека се распределува и плива на површината од растопот (слика 18.21). Надворешниот извор на електрична струја игра улога на „пумпа за електрони“.



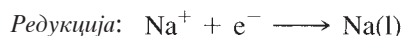
▲ СЛИКА 18.21 Електролиза на растоп од натриумхлорид

На сликата е прикажан цртеж на Даунова ќелија за електролиза. Електролитот е стопен $\text{NaCl}(\text{l})$ со малу додадено количество CaCl_2 за намалување на точката на топење на $\text{NaCl}(\text{s})$. Течен натриум-метал се добива на челичната катода, а гасовит хлор на графитната анода. Челична мрежа ги раздвојува хлорот и натриумот за да не реагираат и повторно да формираат натриумхлорид.

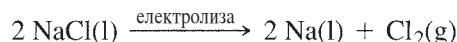


Анимација во врска со
електролиза на вода

Тој ги влече електроните од електродата каде што оксидираат хлоридните јони, и ги носи на електродата каде што се случува редукција на натриумовите јони:



Вкупната реакција е



Објаснувајќи ја ќелијата за електролиза, ние сè уште ги користиме поимите дефинирани за волтините ќелии: анода за електродата каде што се одвива оксидација и катода за електродата каде што се одвива редукција. Фактот што електрони се одведуваат на анодата, а се воведуваат во системот преку катодата исто така останува еднакво да важи за двата вида ќелии. Меѓутоа, знакот (поларитетот) на електродите кај ќелијата за електролиза е обратен од тој кај волтината ќелија. Тоа е резултат на фактот што кај ќелијата за електролиза насоката на движење на електроните е контролирана од надворешен извор на електричество. Бидејќи надворешниот извор на електричество ги влече електроните од анодата, таа електрода има недостиг од електрони и има *позитивен* полнеж во однос на катодата. Поради вишокот електрони што надворешниот извор ги носи на катодата, каде што се случува редукција во ќелијата за електролиза, катодата има *негативен* полнеж во однос на анодата.

18.9 Предвидување на реакциите на електролизата

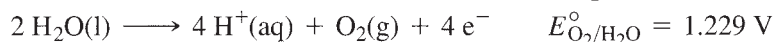
Сè додека потенцијалната разлика помеѓу електродите прикажани на сликата 18.21 е доволно голема (приближно поголема од 4 V), електролизата на NaCl(l) перманентно се одвива со добивање на Na(l) и Cl₂(g), како единствени продукти. Но ако во ќелијата имаме *воден* раствор на NaCl(aq), тогаш се добиваат други продукти на електролизата.

Често, продуктите на електролизата може да се предвидат со разгледување различни оксидациски и редукциски полуреакции што би можеле да се случат и да се предвиди кои од нив би се случувале при најмала потенцијална разлика.

Електролиза на воден раствор од NaCl(aq)

Да замислиме ќелија за електролиза во која две платински електроди се потопени во воден раствор на NaCl, поврзани со батерија. Надворешниот извор на електрична струја ќе ја претвори едната електрода во анода, а другата во катода. Две можни полуреакции се оние покажани на сликата 18.21. Меѓутоа, во воден раствор уште две реакции се можни: оксидација и редукција на водата. Така, прикажувајќи ги можните полуреакции во насока на опаѓање на стандардниот редукциски потенцијал добиваме:

Анода (оксидација):



Катода (редукција):



Да претпоставиме дека потенцијалот на ќелијата $E_{\text{ќелија}}^\circ$ го определуваме на вообичаен начин:

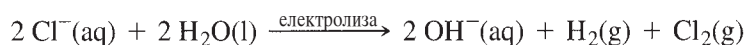
$$E_{\text{ќелија}}^\circ = E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода})$$

Сите комбинации помеѓу која било катодна и анодна реакција резултираат со негативна вредност за $E_{\text{ќелија}}^\circ$, но тоа само значи дека процесот на електролиза не е спонтан. Меѓутоа, разумно е да се очекува дека реакциите што даваат најмала негативна вредност за $E_{\text{ќелија}}^\circ$ да се случуваат во ќелијата за електролиза, бидејќи за нив ќе биде потребна најмала вредност на применет потенцијал од надворешниот извор. Според ова, фаворизирана катодна реакција би била редукцијата на H₂O ($E^\circ = -0.828 \text{ V}$), а не редукцијата на Na⁺ ($E^\circ = -2.713 \text{ V}$). Исто така, се чини дека на анодата е фаворизирана оксидацијата на H₂O ($E^\circ = 1.229 \text{ V}$) отколку на хлор ($E^\circ = 1.358 \text{ V}$).

Меѓутоа, има и други одлучувачки фактори. Еден од факторите е што реактантите и продуктите може да не се во својата стандардна состојба. На пример, при индустриската електролиза на NaCl(aq) pH се одржува на вредност 4. Тоа не е $\text{pH} = 0$, како што би се очекувало во стандардната состојба со $[\text{H}^+] \approx 1 \text{ M}$. Од овие причини, потенцијалот на оксидација на водата $2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{e}^-$ е намалува од вредност $E^\circ = 1.229 \text{ V}$ на $E^\circ = 0.99 \text{ V}$. Со намалување на оксидациониот потенцијал, реакцијата на оксидација на H_2O до O_2 е уште повеќе фаворизирана во однос на оксидацијата на Cl^- до Cl_2 .

Постои друг фактор што има спротивно влијание од претходно опишаниот. Во многу полуреакции, многу често во полуреакции при кои се добиваат гасови, гасот стапува во најразлични интеракции со електродата. Како резултат на овие интеракции, потенцијалот потребен за одвивање на електродната реакција е многу поголем од пресметаната вредност на E° . Од овие причини е потребен некој вишок потенцијал (наднапон) во однос на пресметаниот потенцијал E° за да се одвива електролизата. Наднапонот за издвојување на $\text{H}_2(\text{g})$ на катодата е речиси нула, но наднапонот на анодата за издвојување на $\text{O}_2(\text{g})$ е голем, значително поголем од потенцијалот потребен за издвојување на $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Вкупниот ефект, од ови два фактори, е дека само во многу разредени раствори на NaCl(aq) , кислород се издвојува на анодата, но од поконцентрирани раствори се издвојува само $\text{Cl}_2(\text{g})$. При комерцијалната електролиза на NaCl(aq) , која подоцна ќе ја опишеме во Глава 18.11, вкупната реакција е:



Инертни електроди и активни електроди

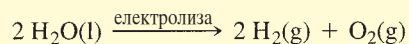
Електродите што беа употребени при електролизата на NaCl(l) и NaCl(aq) се инертни електроди; тие обезбедуваат само површина на која се врши размена на електрони, односно површина на која се одвиваат полуреакциите на оксидација и редукција. Освен со ова, тие на никаков начин не учествуваат во полуреакциите. Но некои други електроди се *активни* електроди; тие директно учествуваат во електродните реакции. Според ова, при предвидувањето на електродните реакции ние мора да ја земеме предвид природата на електродните реакции, како што е покажано во примерот 18.11.

Пример 18.11

Да се предвиди реакцијата на електролиза на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ кога (а) се користат платински електроди и (б) кога се користи сребрена анода и платинска катода.

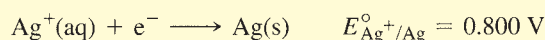
СТРАТЕГИЈА

Бидејќи платинските електроди се инертни, во случајот (а) треба да се разгледаат само јоните присутни во растворот, односно Ag^+ и NO_3^- , и молекулите H_2O . Во случајот (б), покрај реакциите на овие честици, треба да се земе предвид дека сребрената електрода може да е активна електрода. При електролизата во кој било воден раствор не треба да се заборави на оксидацијата и редукцијата на водата, односно на реакцијата на електролиза на водата:

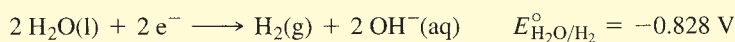


РЕШЕНИЕ

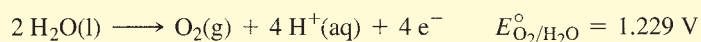
- (а) Сребрените јони лесно се редуцираат, како што може да се види од табелата со полуреакции 18.1:



Оваа реакција мора да доминира над редукцијата на водата за која важи:



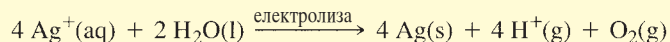
На страната на оксидацијата, NO_3^- јоните не можат да оксидираат затоа што N е веќе во својата највисока можна оксидациона состојба (+5). Според тоа, единствената можна оксидација е онаа на водата:



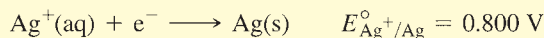
Според ова, потенцијалот на ќелијата е

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= 0.800 \text{ V} - 1.229 \text{ V} = -0.429 \text{ V} \end{aligned}$$

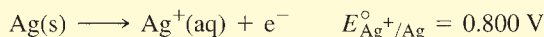
А реакцијата на електролиза е



(б) Редукциската полуреакција на катодата е идентична како под (а):



Но, за разлика од платината, сребрената анода е активна и сребро то оксидира:

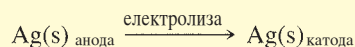


Според тоа, вредноста за потенцијалот на ќелијата е

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= 0.800 \text{ V} - 0.800 \text{ V} = 0 \text{ V} \end{aligned}$$

ПРОЦЕНА

Вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}} = -0.429 \text{ V}$ за прашањето под (а) покажува дека реакцијата на електролиза не е спонтанa, како што впрочем и се очекува. За да се постигне електролиза на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ применетата потенцијална разлика од надворешниот извор на електрична струја треба да биде поголема од 0.429 V . Во прашањето под (б), вредноста $E^\circ_{\text{ќелија}} = 0 \text{ V}$ не значи дека електролизата може да се одвива без да биде приложена потенцијална разлика од надворешен извор на електричество. Мала потенцијална разлика е потребна за да се овозможи тек на електрони низ надворешниот струен круг и тек на јони низ растворот. Електролизата во суштина вклучува пренос на сребро низ растворот, од анодата кон катодата, во облик на Ag^+ јони:



ВЕЖБА 18.11А

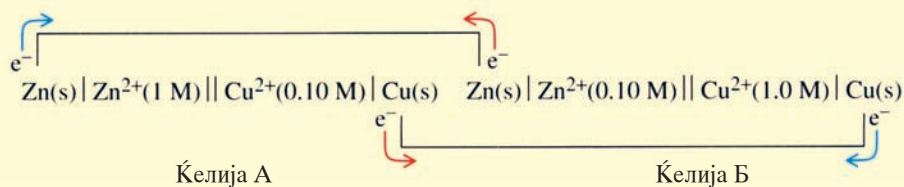
Предвиди ја реакцијата на електролиза во раствор на $\text{KBr}(\text{aq})$ со користење платински електроди.

ВЕЖБА 18.11Б

Предвиди ја реакцијата на електролиза во раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ користејќи сребрена анода и бакарна катода. Кој е приближниот надворешен потенцијал што треба да биде приложен за одвивање на електролизата?

Пример 18.12 Концепциски пример

Две електрохемиски ќелии се поврзани како што е покажано на шемата. Цинковите електроди од двете ќелии се меѓусебно поврзани, а истото важи и за двете бакарни електроди. (а) Дали ќе тече струја во системот, (б) дали ќе тече струја во насока на црвените стрелки и (в) дали ќе тече струја во насока на сините стрелки?

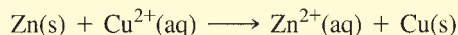


АНАЛИЗА И ЗАКЛУЧОЦИ

Да забележиме дека ова се две волтини ќелии, како на сликата 18.4, поставени една наспроти друга. Текот на електрони што доаѓа од едната ќелија се сретнува со текот на електрони од другата ќелија. Вкупниот тек на електрони ќе биде во насока диктирана од онаа ќелија каде што постои поголема потенцијална разлика кон ќелијата со помала потенцијална разлика. Ако двете ќелии се идентични, тогаш вредноста за $E^\circ_{\text{ќелија}}$ ќе биде еднаква и нема

воопшто да се случува тек на електрони. Но бидејќи двете ќелии не се еднакви, тогаш струја ќе тече во системот, а ова е одговор на прашањето под (а).

Кога ќелиите работат како волтини ќелии, тогаш реакцијата на ќелијата, како што веќе видовме, е:



Во ќелијата А, концентрациите се $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$ (стандардна состојба) и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ (поразреден раствор отколку во стандардна состојба). Според принципот на Ле Шателје, би очекувале реакцијата да биде помалку фаворизирана отколку што би била во услови на стандардната состојба, и оттука $E_{\text{ќелија}} < E^{\circ}_{\text{ќелија}}$.

Ќелијата Б ги има следниве концентрации: $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ (поразреден отколку во стандардна состојба) и $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$ (стандардна состојба). Според принципот на Ле Шателје, би очекувале реакцијата да биде фаворизирана во споредба кога би се одвивала во стандардни услови, и оттука $E_{\text{ќелија}} > E^{\circ}_{\text{ќелија}}$.

Разгледувајќи го системот во целина можеме да заклучиме дека електрони би се движеле од Zn-електродата на ќелијата Б кон Zn-електродата на ќелијата А. Односно, ќелијата Б е волтина ќелија, која ги форсира електроните кон Zn-катодата на ќелијата А, која игра улога на ќелија за електролиза. Исто така, електрони се одведуваат од Cu--анодата на ќелијата А.

ВЕЖБА 18.12А

Напиши вкупна јонска реакција за ќелијата А и Б кога тие се меѓусебно поврзани како што е покажано на сликата 18.12.

ВЕЖБА 18.12Б

Објасни зошто струја не може бескрајно долго да тече во системот со две ќелии прикажан во примерот 18.12.

18.10 Квантитативна електролиза

Основите на квантитативната електролиза главно се поставени од Мајкл Фарадеј (Michael Faraday). Количеството на реактант што се троши, или на продукт што се добива за време на електролизата, е поврзано со (1) моларната маса на супстанцијата, (2) количеството електричество што притоа е искористено и (3) бројот на електрони вклучени во електроодната реакција.

Полнежот што го носи еден електрон е $-1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$. Електричната струја, изразена во амperi (A), е мерка за брзината на проток на електричниот полнеж. Еден ампер е струја во која еден кулон електричество протекува за една секунда:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s} \quad (18.10)$$

Според ова, вкупното електричество искористено во текот на електролизата е производ од струјата и времето на протекување на струјата:

$$\text{Електричен полнеж (C)} = \text{струја (C/s)} \times \text{време (s)} \quad (18.11)$$

Овој израз ни е потребен, заедно со Фарадеевата константа, од Глава 18.5 ($9,6485 \text{ C/mol e}^{-}$) за квантитативни пресметки при електролизата. Нашата вообичаена стратегија ќе биде:

Чекор 1: Пресметај го количеството електричество - производ од струјата и времето.

Чекор 2: Претвори го количеството електричество во количество електрони: $1 \text{ mol e}^{-} = 96485 \text{ C}$.

Чекор 3: Врз основа на полуреакцијата, дефинирај ја врскаа помеѓу количеството електрони и количеството реактант или продукт на електроодната реакција. На пример, полуреакцијата $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ го дава факторот

$$\frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-}}$$

Чекор 4: Изврши претворање од количество реактант или продукт, во физичкаа величина што се бара, на пр. волумен на гас, итн.

За некои задачи треба да извршиме модификација на оваа стратегија. На пример, во вежбата 18.13А е потребно е да се примени оваа стратегија по обратен редослед, чекор 4,3,2,1.



▲ Мајкл Фарадеј (Michael Faraday) (1791-1867) е познат по неговите откритија во електричеството и магнетизмот и, дополнително, во хемијата. Фарадеј не бил математички образуван, но имал невидена интуитивна способност за разбирање на физичките феномени.



Активност за електролиза

Пример 18.13

Електролизата може да се користи за определување на уделот на злато во некој примерок. Примерокот се раствора, и целото злато се претвора во облик на $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$, кое потоа се редуцира пак до $\text{Au}(\text{s})$ на електрода со позната маса. Полуреакцијата на редукција е $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$. Колку злато ќе се издвои на катодата за време од еден час со струја од 1,5 A.

СТРАТЕГИЈА

Ќе ја примениме горната стратегија во четири чекори.

РЕШЕНИЕ

Чекор 1: *Опреди го количеството електричност.* Тоа ќе го пресметаме од познатото време и електрична струја.

$$\frac{1.50 \text{ C}}{\text{s}} \times 1 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 5.40 \times 10^3 \text{ C}$$

Чекор 2: *Прејвори го количеството електричност во количество електрони.* За тоа ни е потребна Фарадеевата константа.

$$5.40 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96,485 \text{ C}} = 0.0560 \text{ mol e}^-$$

Чекор 3: *Врз основа на равенката на полуреакцијата поврзи го количеството електрони со количеството производ.* Според редукциската полуреакција, 3 мола електрони се потребни за добивање еден мол $\text{Au}(\text{s})$.

$$0.0560 \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} = 0.0187 \text{ mol Au}$$

Чекор 4: *Изврши претворање на молите во грамове производ.* Масата на Au е производ на молите и моларната маса.

$$0.0187 \text{ mol Au} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 3.68 \text{ g Au}$$

ПРОЦЕНА

Да забележиме дека оваа пресметка може да се направи во еден чекор. Пресметката во еден чекор има предност што го избегнува заокружувањето на резултатот, што може да се направи во секој одделен чекор, што пак на крајот резултира само со приближно точен резултат. Сепак, во овој конкретен случај, резултатот е идентичен:

$$? \text{ g Au} = 1.50 \frac{\text{C}}{\text{s}} \times 1 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96,485 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 3.68 \text{ g Au}$$

ВЕЖБА 18.13А

Колку време треба да трае електролизата на раствор од $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ за да се добие депозит од $\text{Cu}(\text{s})$ со маса 1,00 g со струја од 2,25 A?

ВЕЖБА 18.13Б

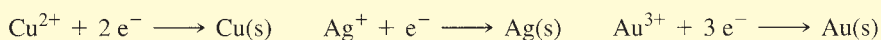
Кулометар е уред за мерење на количеството електричество. Еден вид кулометар претставува ќелија за електролиза со платински електроди во раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. Ако 2,175 g $\text{Ag}(\text{s})$ се депонираат на катодата за време на електролиза што трае 21 min и 12 s, **(а)** колкаво е количеството електричество изразено во кулони што поминало низ ќелијата и **(б)** колкава е електричната струја изразена во амperi?

Пример 18.14 Пример за проценка

Без да вршиме детални пресметки определи од кој раствор ќе се издвои најголема маса метал на платинска електрода за време на електролиза со струја од 1,50 A за 30,2 min во раствор на: $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ или $\text{AuCl}_3(\text{aq})$.

АНАЛИЗА И ЗАКЛУЧОЦИ

Може да почнеме со споредување на катодните полуреакции:



Од равенките може да видиме дека со секој мол електрони е можно да се добијат

$$\frac{1}{2} \text{ mol Cu}(\text{s}) \quad \text{или} \quad 1 \text{ mol Ag}(\text{s}) \quad \text{или} \quad \frac{1}{3} \text{ mol Au}(\text{s})$$

Со краток поглед врз периодниот систем ($\text{Cu} = 63.5 \text{ u}$; $\text{Ag} = 108 \text{ u}$; $\text{Au} = 197 \text{ u}$) може да заклучиме

$$\text{Масата на } \frac{1}{2} \text{ mol Cu} < \text{Масата на } \frac{1}{3} \text{ mol Au} < \text{Масата на } 1 \text{ mol Ag}$$



Активност во врска со
електродепозиција на
метали

Од растворот на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ може да се добие најголема маса метал. Да спомнеме дека не мора да ги користиме вредностите за струјата и времето, бидејќи точната маса метал што ќе се добие не треба да ја пресметаме.

ВЕЖБА 18.14А

Без детални пресметки, определи кој од следниве раствори ќе даде најголема маса гас (при стандарден притисок) на платинска анода ако еднакво количество електричество помине низ: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, $\text{NaCl}(\text{aq})$ или $\text{KI}(\text{aq})$.

ВЕЖБА 18.14Б

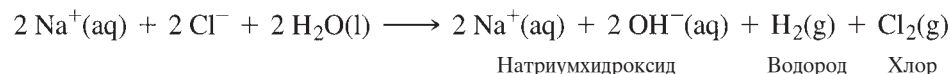
Опреди кој од следниве раствори ќе даде 1,00 g цврст метал на платинска катода за најкратко време при електролиза со струја од 2,50 A: (а) 100,0 mL од 1,00 M $\text{NaCl}(\text{aq})$, (б) 50,0 mL од 0,50 M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, (в) 150,0 mL од 0,25 M $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ и (д) 125 mL од 1,00 M NiCl_2 .

18.11 Примена на електролизата

Постојат многу примери за практична примена на електролизата. Оваа глава ќе ја завршиме со разгледување на неколку од нив.

Производство на хемикалии со електролиза

Електролизата игра важна улога во производството на многу супстанции: натриум (слика 18.21), калциум, магнезиум, алуминиум (Глава 21.3), бакар, цинк, сребро, водород, хлор, флуор, водородпероксид, натриумхидроксид, калиумдихромат и калиумперманганат, како и многу други. Една од комерцијално најважните електролизи е онаа на $\text{NaCl}(\text{aq})$. Вкупната реакција на оваа електролиза во јонски облик ја напишавме на страница 783, но овде може повторно да ја напишеме вклучувајќи ги и Na^+ јоните:

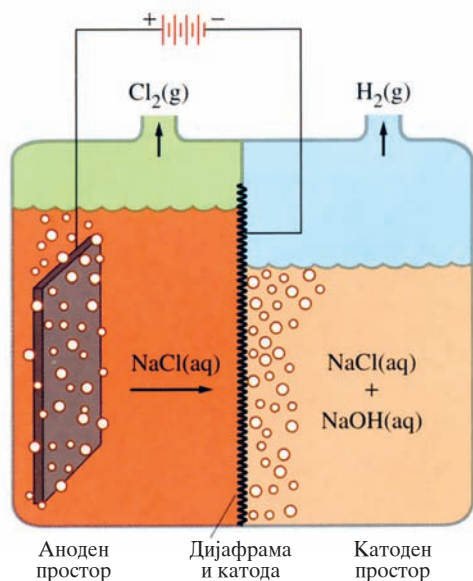


Најчести продукти се гасовит хлор и натриумхидроксид во растворот. Затоа, електролизата на $\text{NaCl}(\text{aq})$ се нарекува хлороалкален процес.

Една вообичаена хлороалкална ќелија, наречена ќелија со дијафрагма, е нацртана на сликата 18.22. Најважно во овој процес е да се спречи мешање на $\text{Cl}_2(\text{g})$ со растворот на $\text{NaOH}(\text{aq})$, бидејќи хлорот диспропорционира во алкална средина до ClO^- и Cl^- . Дијафрагмата на ќелијата ја спречува оваа реакција. Хлороалкалната ќелија мора да го спречи и мешањето на $\text{Cl}_2(\text{g})$ и $\text{H}_2(\text{g})$, бидејќи овие гасови можат експлозивно да реагираат.



Филм за електродепозиција
(гальванизација)



◀ СЛИКА 18.22 Хлороалкална ќелија со дијафрагма

Анодата е изработена од титан што е обработен на посебен начин. Дијафрагмата и катодата се изработени од композитни материјали сочинети од смеса на азбест и полимер депонирани на челична мрежа. Разликата во нивото на двата раствори се одржува со навлегување на $\text{NaCl}(\text{aq})$ низ дијафрагмата.

Примена

Депозицијата на сребро е поуниформна од раствор на $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (aq) отколку од раствор на Ag^+ (aq). Затоа цијанидни раствори често се користат при депозиција на сребро.

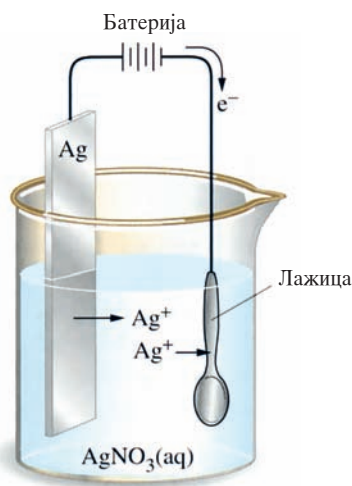


▲ Галванизацијата се користи за да се подобрат изгледот и трајноста на различни предмети, почнувајќи од бебешки чевли до автомобилски каросерии.

Електродепозиција на метали (галванизација)

Електролизата може да се искористи за препокривање на еден метал со друг, и тој процес се нарекува електродепозиција на метали или *галванизација*. Обично предметот што треба да се галванизира, на пример лажица, е изработен од евтин метал. Потоа се препокрива со тенок слој поубав скап метал, отпорен на корозија, како што е сребро или злато. Финалниот производ е многу поевтин отколку да е изработен целосно од скапиот метал.

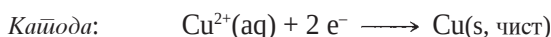
Келија за галванизација со сребро е прикажана на сликата 18.23. Анодата е парче чисто сребро, лажицата е катода, а растворот на сребронитрат е електролит. Замисли дека лажицата ја заменува платинската електрода спомената во примерот 18.116, па реакцијата на електролиза ќе ти биде јасна:



◀ СЛИКА 18.23 Електрохемиска ќелија за посребрување

Анодата е парче сребро, а катода е железна лажица.

Сличен е и процесот на галванизација за пречистување бакар, кој многу широко се користи во индустријата. Бакар со висока чистота е многу важен за производство на уреди каде што електричната спроводливост на бакарот е важна. Обично, голема катода од бакар со примеси и тенка катода од чист бакар се потопуваат во раствор на CuSO_4 (aq). Како и во случајот со среброто, целокупниот процес е пренос на атом на бакар од анодата на катодата:



Електролизата се одвива сè додека не се потроши анодата, а катода да стане дебела плоча.

Бидејќи бакарот полесно оксидира отколку среброто и златото, овие два метали доколку се присутни во онечистениот бакар, отпаѓаат од анодата и се таложат на дното од садот за електролиза. Овој т.н. аноден талог има висока вредност и со него обично целосно се покриваат трошоците за електрорафинарањето на бакарот.

Сеопфатен пример

Важен извор на сребро е индустрискиот процес во кој се добива олово од оловни руди. Процентот на сребро во примерок на олово со маса 1,050 g се определува на следниов начин: примерокот се раствора во азотна киселина, при што се добива 500,0 mL раствор што содржи Pb^{2+} (aq) јони и мало количество Ag^+ (aq) јони. Во растворот се внесуваат лента од чисто сребро, Ag(s) , и стандардна електрода изработена од сребро-среброхлорид. Потоа се мери потенцијалната разлика помеѓу двете електроди, при што лентата од чисто сребро се третира како катода. Во еден ваков случај е определена потенцијална разлика од $E_{\text{ќелија}} = 0,281 \text{ V}$. Колкав е масениот удел на среброто изразен во примерокот од олово?

СТРАТЕГИЈА

Наша прва задача е (i) да ги препознаеме полуреакциите во формираната ќелија, (ii) да ги определиме нивните стандардни потенцијали и (iii) да ја определиме вредноста $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за ќелијата. Потоа можеме да ја напишеме Нернстовата равенка за реакцијата на ќелијата, да ја поврземе измерената вредност $E_{\text{ќелија}}$ со вредноста $E^\circ_{\text{ќелија}}$, и оттука да ја најдеме вредноста за непознатата концентрација $[\text{Ag}^+]$ на сребрените јони. Кога ќе ја знаеме концентрацијата, ќе може да ги определиме количеството и масата на сребро во примерокот. Потоа може да го пресметаме процентуалниот удел на вообичаен начин.

РЕШЕНИЕ

Полуреакциите и нивниот стандарден потенцијал може да се определат од додатокот В.

Во вкупната реакција на ќелијата, редукцијата се одвива на сребрената катода, а оксидацијата на сребро-среброхлоридната анода.

Потоа ја определуваме $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за вкупната реакција.

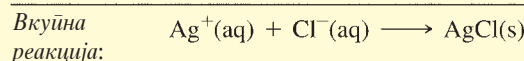
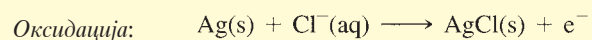
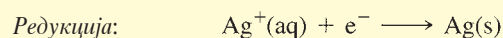
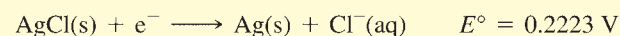
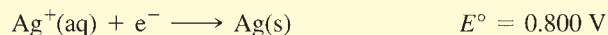
Сега ја запишуваме реакцијата на ќелијата, заедно со измерената вредност за $E_{\text{ќелија}}$. Потоа, непознатата концентрација ја дефинираме како $[\text{Ag}^+] = x$, а концентрацијата на Cl^- е стандардна, и изнесува $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$, бидејќи се работи за стандардна електрода.

Потоа пишуваме Нернстова равенка врз основа на овие податоци.

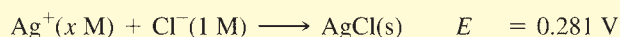
Ја решаваме оваа равенка по непознатата $x = [\text{Ag}^+]$.

Ја користиме оваа вредност за да ја определиме масата на сребро во 500 mL раствор.

Конечно, при пресметувањето на масените проценти на сребро во примерокот, сметаме дека целото присутно сребро во примерокот било присутно и во растворот.



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{ќелија}} &= E^\circ(\text{катода}) - E^\circ(\text{анода}) \\ &= E^\circ(\text{редукција}) - E^\circ(\text{оксидација}) \\ &= 0.800 \text{ V} - 0.2223 \text{ V} = 0.578 \text{ V} \end{aligned}$$



$$E_{\text{ќелија}} = E^\circ_{\text{ќелија}} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$0.281 \text{ V} = 0.578 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

$$0.281 = 0.578 - 0.0592 \log \frac{1}{x \cdot 1}$$

$$\log \frac{1}{x} = \frac{-0.297}{-0.0592} = 5.02$$

$$\frac{1}{x} = 10^{5.02} = 1.0 \times 10^5$$

$$x = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$? \text{ g Ag} = 0.500 \text{ L} \times \frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ L}} \times \frac{107.87 \text{ g Ag}^+}{1 \text{ mol Ag}^+} = 5.4 \times 10^{-4} \text{ g Ag}^+$$

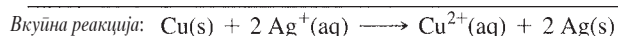
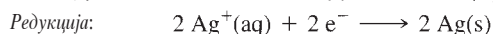
$$\% \text{ Ag} = \frac{5.4 \times 10^{-4} \text{ g Ag}^+ \times \frac{1 \text{ g Ag}}{1 \text{ g Ag}^+}}{1.050 \text{ g Примерок}} \times 100\% = 0.051\% \text{ Ag}$$

ПРОЦЕНА

Бидејќи сребро е присутно како онечистување во примерокот, треба да очекуваме процентниот удел на сребро да биде мал. Во овој поглед нашето решение изгледа разумно. Најчеста грешка при вакви пресметки е во соодветно користење на знаците во равенките, и тоа на стандардните електродни потенцијали E° , на потенцијалот на ќелијата $E_{\text{ќелија}}$, како и на знакот пред логаритамскиот израз во Нернстовата равенка. Секој чекор мора внимателно да се провери дали е искористен правилен знак во текот на пресметката.

Преглед на основните концепти и клучни поими

18.1 Полуреакции – Во електрохемијата се разгледуваат хемиски реакции во кои се случуваа размена на електрони, односно реакции на оксидација и редукција (редокс-реакции). Една редокс-реакција може да се подели на две полуреакции, една за оксидација, а друга за редукција. На пример:



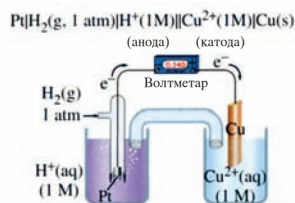
18.2 Издначување на редокс-реакции со помош на полуреакции – Полуревенките на полуреакциите може да се израмнуваат поодделно. Кога двете полуревенки ќе се соберат за да се добие израмнетата вкупна редокс-равенка, бројот на електрони што се добиваат во полуреакцијата на оксидација мора да е еднаков со бројот на електрони што се трошат во полуреакцијата на редукција.

18.3 Квалитативен опис на волтините ќелии

– Во волтина ќелија, спонтан редокс-реакција се користи за добивање електрична струја. Полуреакциите може да се одвиваат во полуќелии. Електродите во двете полуќелии се поврзани со жица, а електролитните раствори во двете полуќелии се поврзани со електролитен мост. Со соодветна комбинација на две полуќелии се добива електрохемијска ќелија. Оксидацијата се одвива во анодната полуќелија, а редукцијата во катодната полуќелија. Движечката сила што е причина за одвивање на хемиската реакција на електрохемијската ќелија се вика **потенцијал на ќелијата**, $E_{\text{ќелија}}$. Потенцијалот на ќелијата се мери во волти (V) и претставува мерка за енергијата (J) на единица полнеж, каде што единичниот полнеж е кулон (C). Шемата на ќелијата се пишува со анодата на левата страна и катодата на десната. Фазните граници се означуваат со вертикална линија (|), а електролитниот мост или некоја друга порозна бариера со двојна вертикална линија (||). Концентрациите на растворите може да се внесат во шемата, како што е направено во следниот пример:



18.4 Стандарден електроден потенцијал – Стандардната водородна електрода има H^{+} јони со активитет единица ($\approx 1\text{ M}$) во рамнотежа со гасовит водород H_2 (g, 1 bar $\approx$ atm) на инертна платинска електрода. Стандардниот електроден потенцијал, E° , за редукциска полуреакција, се определува преку споредба со стандардната водородна електрода, на која ѝ е припишана вредност за стандардниот потенцијал нула волти.



Стандардниот потенцијал на ќелијата, $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$, е разлика помеѓу стандардниот потенцијал на катодата и анодата:

$$E^{\circ}_{\text{ќелија}} = E^{\circ}(\text{катода}) - E^{\circ}(\text{анода})$$

18.5 Електродни потенцијали, спонтан промена и рамнотежа – Редокс-реакцијата за која $E_{\text{ќелија}} > 0$ се одвива спонтано. Ако $E_{\text{ќелија}} < 0$, реакцијата е неспонтанна. Често овие критериуми се однесуваат на стандардни услови, па вредноста за $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$ се пресметува користејќи табеларни вредности за стандардните електродни потенцијали. Важно е што од вредноста за $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$ може да се пресметаат вредностите за ΔG° и K_{eq} :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{ќелија}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Стандардната промена на слободната енергија е поврзана со бројот електрони пренесени во вкупната реакција (n), **Фарадеевата константа** (F) и стандардниот потенцијал на ќелијата ($E^{\circ}_{\text{ќелија}}$),

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad E^{\circ}_{\text{ќелија}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} \quad \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

18.6 Ефект на концентрацијата врз потенцијалот на ќелијата – Нернстовата равенка го поврзува потенцијалот на ќелијата при нестандартни услови со стандардниот потенцијал на ќелијата $E^{\circ}_{\text{ќелија}}$, бројот на електрони (n), и реакцискиот коефициент (Q). Доколку потенцијалот е изразен во волти и доколку се однесува за температура од 25 °C, равенката гласи

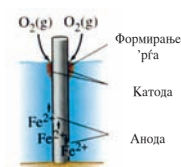
$$E_{\text{ќелија}} = E^{\circ}_{\text{ќелија}} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Во **концентрациска ќелија**, полуќелиите се состојат од идентични електроди и електролитни раствори, но растворите имаат различна концентрација. Во овој случај Нернстовата равенка изразена во волти добива облик

$$E_{\text{ќелија}} = \frac{-0.0592}{n} \log Q \quad (\text{на } 25^{\circ}\text{C})$$

18.7 Батерија: Користење на хемиските реакции за добивање електрична струја – При комерцијалната употреба, волтините ќелии се користат поединечно, или повеќе ќелии меѓусебно поврзани, за добивање на некоја посакувана поголема вредност на електричниот напон или струја. Во примарните ќелии електродните реакции се иреверзибилни; во секундарните ќелии тие се реверзибилни. Според ова, примарните ќелии не можат повторно да се наполнат, а тоа е можно кај секундарните ќелии. Во горивна ќелија, некое гориво и кислород од воздухот се соединуваат, при што се добиваат оксидациони производи и хемиската енергија се ослободува во облик на електричество.

18.8 Корозија: Загуба на метали преку формирање волтини ќелии – Корозијата на металите се одвива во анодни региони, каде што металот оксидира, и во катодни региони, каде што



кислородот од воздухот се редуцира и се добиваат хидроксидни јони. Металот може да се заштити од корозија преку препокривање на неговата површина со друг метал што помалку кородира. Во методот наречен катодна заштита, некој активен метал се жртвува за да биде заштитен некој друг метал, кој е помалку активен, при што двата метали се поврзани заедно во волтина ќелија.

18.9 Предвидување на реакциите на електролиза – Во ќелија за електролиза со помош на еднонасочна струја доведена од надворешен извор на струја се овозможува одвивање на неспонтани хемиски реакции. Можните производи на реакцијата на електролиза може да се предвидат врз основа на вредностите за електродните потенцијали, иако и други фактори треба да бидат земени предвид. Понекогаш потенцијал што е поголем од E° треба да биде применет при електролизата, кој се нарекува **наднапон**.

18.10 Квантитативна електролиза – Количеството на производи добиени со електролиза зависи од количеството електричество искористено за време на електролизата. Од друга страна, количеството електричество зависи од искористената електрична струја измерена во ампери (A) и времето потребно за електролизата. Еден ампер се дефинира како

$$1\text{ A} = 1\text{ C/s}$$

18.11 Примена на електролизата – Електролизата се користи за производство на хемикалии, рафинирање метали и нанесување метални депозити - процес познат како електрохемијска депозиција на метали или галванизација.

Треба да знаеш

Кога ќе го совладаш материјалот во оваа глава, ќе можеш:

- Да ги опишеш основите процеси во електрохемиските ќелии преку реакциите на оксидација и на редукција.
- Да напишеш шема на електрохемиска ќелија, или во постојна шема да ги препознаеш вклучените компоненти.
- Да го определиш стандардниот потенцијал на ќелијата преку стандардните електродни потенцијали.
- Врз основа на стандардните електродни потенцијали да ја предвидиш спонтаноста на реакцијата на ќелијата.
- Да ги пресметаш вредностите на ΔG° и K_{eq} од вредноста за стандардниот потенцијал на ќелијата.
- Да го определиш потенцијалот на ќелијата во нестандартни услови преку Нернстовата равенка.

- Да ја користиш Нернстовата равенка за пресметување на потенцијалот на ќелијата врз основа на зададени вредности за концентрации во полукелиите, или да ја пресметаш потребната концентрација за добивање некоја посакувана вредност на потенцијалот.
- Да ги опишеш особините на примарните и на секундарните батерии, а и на горивните ќелии.
- Да го опишеш процесот на корозија врз основа на оксидациони и редукциони полуреакции.
- Да ги предвидиш продуктите на електролизата врз основа на стандардните електродни потенцијали.
- Да го пресметаш количеството супстанции што ќе се добијат или потрошат за време на електролизата преку потрошената електрична струја и времето на електролизата.

Прашања за самопроверка

- Која е разликата помеѓу оксидациско-редукциска реакција и полуреакција?
- Што означуваат следниве поими:
 - електрода
 - полукелија
 - волтина ќелија,
 - катода
 - анода?
- Која е улогата на електролитниот мост во електрохемиска ќелија?
- Кои се сличностите и разликите помеѓу волтините ќелии и ќелиите за електролиза?
- Кои од следниве тврдења се точни во врска со претворањето на PrO^{2+} во Pr^{4+} ?
 - Тоа е процес на оксидација.
 - Може да се одвива само во електрохемиска ќелија.
 - Тоа е редукциски процес.
 - Тоа е оксидациско-редукциски процес.
- Во електрохемиска ќелија што работи како волтина ќелија, кое од следниве тврдења е точно?
 - Електроните се движат од катодата кон анодата.
 - Електроните се движат низ електролитниот мост.
 - Електроните може да се движат или од катодата кон анодата, или од анодата кон катодата.
 - Редукцијата се случува на катодата.
- Кои од следниве парови термини имаат идентично, а кои различно значење? Објасни.
 - Напон на ќелијата или потенцијал на ќелијата.
 - Електроден потенцијал и стандарден електроден потенцијал.
 - Полукелија и полуреакција.
- Некои стандардни електродни потенцијали имаат позитивни, а некои негативни вредности. Може ли електродните потенцијали да се дефинираат на таков начин што ќе овозможи сите да имаат ист знак?
- Вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за реакцијата $\text{Zn(s)} + \text{Pb}^{2+}(1.0 \text{ M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(1.0 \text{ M}) + \text{Pb(s)}$ е $+0,66 \text{ V}$. Колкава е вредноста на $E^\circ_{\text{ќелија}}$ за реакцијата $\text{Zn(s)} + \text{Pb}^{2+}(0.01 \text{ M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(0.1 \text{ M}) + \text{Pb(s)}$?
 - $+0,72 \text{ V}$
 - $+0,66 \text{ V}$
 - $+0,69 \text{ V}$
 - $+0,63 \text{ V}$
- Кој е критериумот за спонтан хемиска промена според вредноста на потенцијалот на ќелијата? Објасни.
- Кои два метали од следнава група нема да се растворат во раствор што содржи $1,0 \text{ M H}^+$ јони: Mg, Ag, Zn, Fe, Au?
- Објасни зошто вредностите на електродните потенцијали може да се искористат за предвидување на спонтаноста и на хемиски реакции што не се одвиваат во електрохемиски ќелии. Дали постојат реакции за кои не може да се донесат вакви заклучоци? Објасни.
- Ако $E^\circ_{\text{ќелија}} < 0$, дали спонтаното одвивање на реакцијата на ќелијата е исклучено при кои било услови? Објасни.
- Што е концентрациска ќелија? Колкава е вредноста на $E_{\text{ќелија}}$ за концентрациска ќелија? Каква е вкупната хемиска промена кога во ваква ќелија тече струја?
- Една концентрациска ќелија е составена од стандардна водородна електрода и од водородна електрода со непозната концентрација на H^+ јоните, чиј потенцијал изнесува $E_{\text{ќелија}} = +0,256 \text{ V}$. Колкава е вредноста на pH за непознатиот раствор?
- Која е разликата помеѓу примарна и секундарна ќелија? Дај по еден пример за секој вид.
- Што е горивна ќелија? Кој е основниот принцип на работа на овој уред?
- Објасни ја електрохемиската природа на корозијата. Искористи ја корозијата на железото како пример.
- Објасни зошто железото побрзо кородира од алуминиум, иако железото е многу помалку активен метал од алуминиумот.
- Што е катодна заштита? Како се обезбедува заштита притоа?
- Како може да се определи напонот потребен за електролиза врз основа на електродните потенцијали?
- Реакцијата $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g})$ има вредност за $E^\circ_{\text{ќелија}} = -1,02 \text{ V}$. Кој од следниве искази е точен?
 - Реакцијата може да се изведува во ќелија за електролиза.
 - Реакцијата може да се искористи за добивање електрична струја во волтина ќелија.
 - Реакцијата се одвива секогаш кога во воден раствор ќе се сретнат Cu^{2+} и Cl^- .
 - Реакцијата може да се случува во кисел, но не и во базен раствор.
- Дали предметот што треба да се галванизира треба да биде катода или анода во ќелијата за електролиза? Зошто е важно ова?
- Количеството електричество што е потребно за добивање на $4,5 \text{ g Al}$ со редукција на $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ може да произведе волумен од гасовит водород при стандардни услови од:
 - $44,8 \text{ L}$
 - $22,4 \text{ L}$
 - $11,2 \text{ L}$
 - $5,6 \text{ L}$

Проблеми

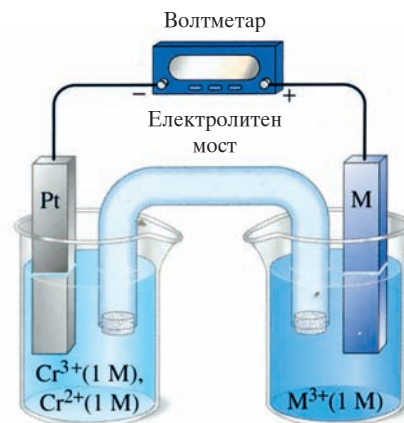
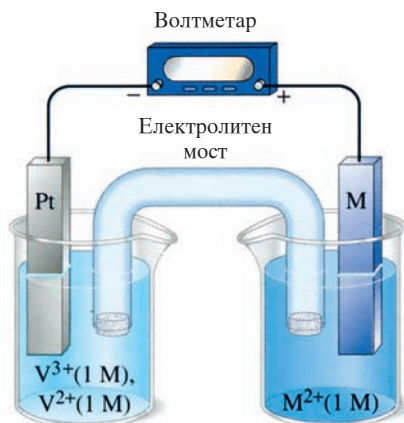
Окисациско-редукциски реакции

25. Дополни ги и израмни ги следниве полуравенки, и означи го процесот како оксидација или редукција.
- (а) $\text{HN}_2\text{O}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g})$ (кисел раствор)
- (б) $\text{PbO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{PbO}(\text{s})$ (кисел раствор)
- (в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ ()
26. Дополни ги и израмни ги следниве полуравенки и означи го процесот како оксидација или редукција.
- (а) $\text{ClO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ClO}_3^-$ (кисел раствор)
- (б) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$ (базен раствор)
- (в) $\text{SbH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Sb}(\text{s})$ (базен раствор)
27. Со методот на полуреакции израмни ги следниве редокс-равенки што важат за кисела средина.
- (а) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- (б) $\text{S}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- (в) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{NH}_2\text{OH}_2^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$
28. Со методот на полуреакции израмни ги следниве редокс-равенки што важат за кисела средина.
- (а) $\text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
- (б) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$
- (в) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq})$
29. Со методот на полуреакции израмни ги следниве редокс-равенки што важат за базна средина.
- (а) $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$
- (б) $\text{S}_8(\text{s}) \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$
- (в) $\text{CrI}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{IO}_4^-(\text{aq})$
30. Со методот на полуреакции израмни ги следниве редокс-равенки што важат за базна средина.
- (а) $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{As}(\text{s})$
- (б) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{MnO}_2(\text{s})$
- (в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq}) + \text{N}_2(\text{g})$
31. Напиши израмнета равенка за (а) реакција на оксална киселина (HOCCOOH) и перманганатни јони во кисела средина, при што се добиваат манган(II) јони и гас јаглероддиоксид, (б) реакција помеѓу $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и UO_2^{2+} , при што се добива UO_2^{2+} и Cr^{3+} во кисела средина, (в) реакција во базна средина помеѓу нитратни јони и цинк, при што се добиваат цинкови јони и гасовит амонијак.
32. Напиши израмнета равенка (а) за реакцијата на тиосулфатни и перманганатни јони во кисела средина, при што се добиваат сулфатни јони и манган(II) јони, (б) за реакцијата на перманганатни јони и ацеталдехид (CH_3CHO) во базна средина, при што се добиваат манган(IV) оксид и ацетатни јони, и (в) за диспропорционирањето на манганатни јони (MnO_4^{2-}) до перманганатни јони и цврст манган(IV) оксид во базна средина.

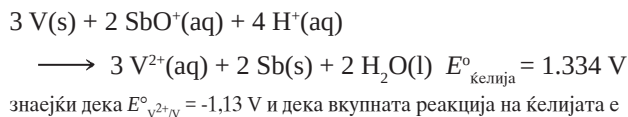
Електродни потенцијали и волтини ќелии

По потреба користи ги податоците од Табелата 18.1 и додатокот В.

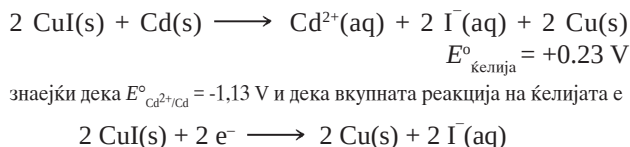
33. За нацртаната волтина ќелија напиши ја реакцијата на ќелијата и определи ја вредноста што ќе се појави на волтметарот ако металот М е (а) Sn, (б) Zn и (в) Cu. Да спомнеме дека волтметарот може да одчитува позитивни и негативни вредности.
34. Од зададените вредности за стандардниот потенцијал на ќелијата определи ја вредноста на стандардниот електроден потенцијал, $E^\circ_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}$, ако металот е: (а) In, $E^\circ_{\text{келја}} = 0,086 \text{ V}$ (б) Cr, $E^\circ_{\text{келја}} = -0,32 \text{ V}$ (в) Tl, $E^\circ_{\text{келја}} = 1,14 \text{ V}$.



35. Да се определи вредноста на
- E°
- за полуреакцијата



36. Да се определи вредноста на
- E°
- за полуреакцијата

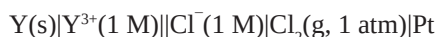


37. За волтината келѝја шема, вредноста на стандардниот потенцијал на келѝјата е
- $E^\circ_{\text{келѝја}} = 1.47 \text{ V}$
- .



Опреди ја вредноста на $E^\circ_{\text{V}^{2+}/\text{V}}$.

38. За волтината келѝја шема, вредноста на стандардниот потенцијал на келѝјата е
- $E^\circ_{\text{келѝја}} = 3.73 \text{ V}$
- .

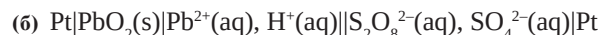


Опреди ја вредноста на $E^\circ_{\text{Y}^{3+}/\text{Y}}$.

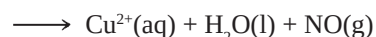
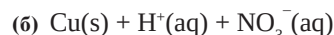
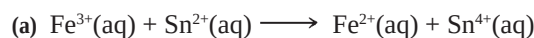
39. Напиши ги равенките на полуреакциите и вкупната реакција на келѝјата и пресметај го потенцијалот на келѝјата за секоја од волтините келѝи чии шеми се прикажани подолу:



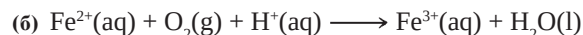
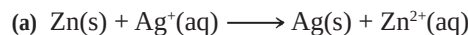
40. Напиши ги равенките на полуреакциите и вкупната реакција на келѝјата и пресметај го потенцијалот на келѝјата за секоја од волтините келѝи чии шеми се прикажани подолу:



41. Секоја од подолунаведените реакции се одвива во волтина келѝја. Напиши ги равенките на полуреакциите и вкупната реакција. Напиши ја шемата на келѝјата и пресметај ја вредноста
- $E^\circ_{\text{келѝја}}$
- .



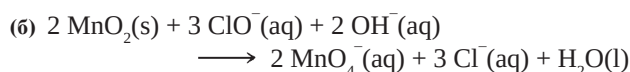
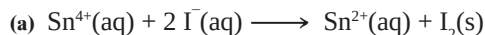
42. Секоја од подолунаведените реакции се одвива во волтина келѝја. Напиши ги равенките на полуреакциите и вкупната реакција. Напиши ја шемата на келѝјата и пресметај ја вредноста
- $E^\circ_{\text{келѝја}}$
- .



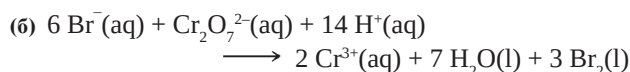
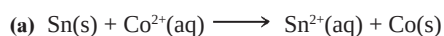
$E^\circ_{\text{келѝја}}$ и спонтаност на редокс-реакции

По потреба користи ги податоците од Табелата 18.1 и додатокот В.

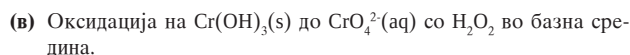
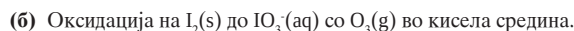
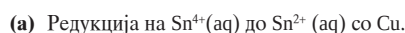
43. Дали следниве реакции се спонтани? Претпостави дека сите учесници се во нивната стандардна состојба.



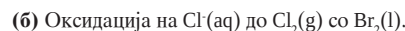
44. Дали следниве реакции се спонтани? Претпостави дека сите учесници се во нивната стандардна состојба.



45. Предвиди дали ќе има значително (воочливо) одвивање на следниве процеси:



46. Предвиди дали ќе има значително (воочливо) одвивање на следниве процеси:



47. Среброт не реагира со
- $\text{HCl}(\text{aq})$
- , но реагира со
- $\text{HNO}_3(\text{aq})$
- . (a) Објасни го различното однесување на среброт кон овие две киселини. (b) Напиши ја можната равенка во јонски облик за реакцијата на среброт со
- $\text{HNO}_3(\text{aq})$
- .

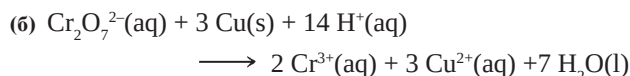
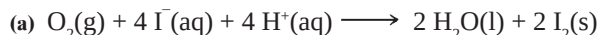
48. Дали може да користиме метален натриум за истиснување на
- Mg^{2+}
- од воден раствор? Ако е можно, тогаш прикажи ги полуреакциите и вкупната реакција. Ако истиснувањето не е можно, тогаш напиши ја равенката за реакцијата што се случува.

49. Паладиумот е редок метал што се користи како катализатор. Бакарот и среброт би ги истиснале
- Pd^{2+}
- јоните од водни раствори. Самиот паладиум би реагирал со
- $\text{HNO}_3(\text{aq})$
- , при што се добива
- $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$
- и
- NO(g)
- . Изврши процена на можната вредност на
- $E^\circ_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}$
- .

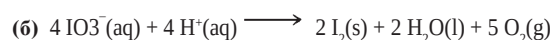
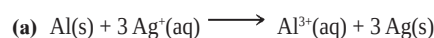
50. Родимот е редок метал што се користи како катализатор. Металот не реагира со
- $\text{HCl}(\text{aq})$
- , но реагира со
- $\text{HNO}_3(\text{aq})$
- , при што се добива
- $\text{Rh}^{3+}(\text{aq})$
- и
- NO(g)
- . Бакарот може да ги истисне
- Rh^{3+}
- јоните од водни раствори, но среброт не може. Изврши процена на можната вредност на
- $E^\circ_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}}$
- .

$E^\circ_{\text{келѝја}}$, ΔG° , K_{eq}

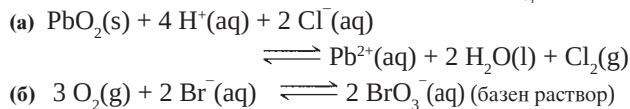
51. Опреди ги вредностите на
- $E^\circ_{\text{келѝја}}$
- и
- ΔG°
- за следниве реакции:



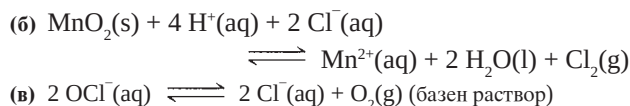
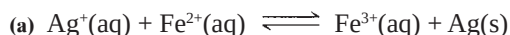
52. Опреди ги вредностите на
- $E^\circ_{\text{келѝја}}$
- и
- ΔG°
- за следниве реакции:



53. Напиши го изразот за константата на рамнотежа за секоја од следниве реакции и определи ја бројната вредност на K_{eq} за 25 °C.



54. Напиши го изразот за константата на рамнотежа за секоја од следниве реакции и определи ја бројната вредност на K_{eq} за 25 °C.



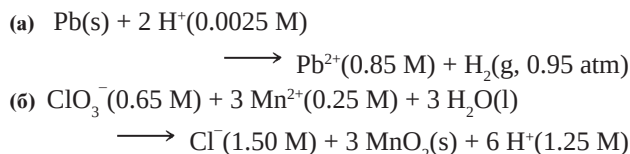
55. Бакарна лента е вронета во 1,00 M $Ag^+(aq)$ раствор при 25 °C. Која реакција притоа се одвива? Колкави се рамнотежните концентрации при воспоставување хемиска рамнотежа?

56. Лента од калај е вронета во 1,00 M $Pb^{2+}(aq)$ раствор при 25 °C. Која реакција притоа се одвива? Колкави се рамнотежните концентрации на воспоставената хемиска рамнотежа?

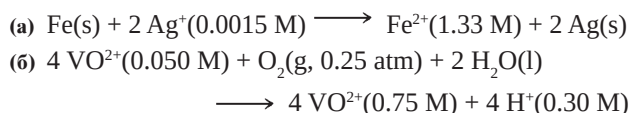
Ефект на концентрацијата врз $E_{\text{келџа}}$

По потреба користи ги податоците од Табелата 18.1 и додатоците В.

57. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за секоја од следниве реакции кога тие би се одвивале во волтина ќелија.



58. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за секоја од следниве реакции кога тие би се одвивале во волтина ќелија.



59. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за волтина ќелија чија шема е $Pt|H_2(g, 1 atm)|0.0025 M HCl||H^+(1 M)|H_2(g, 1 atm)|Pt$

60. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за волтина ќелија чија шема е $Pt|H_2(g, 1 atm)|0.0675 M HCl||0.0250 M KOH|H_2(g, 1 atm)|Pt$

61. Волтината ќелија чија шема е дадена подолу има вредност за потенцијалот на ќелијата $E_{\text{келџа}} = 0,108 V$.

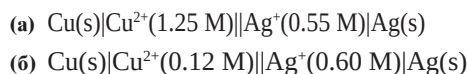


Колку е pH на непознатиот раствор?

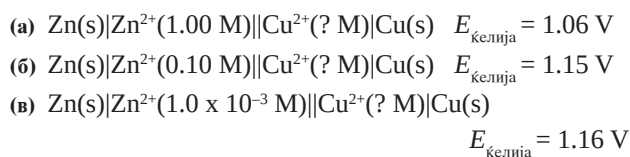
62. Волтината ќелија чија шема е дадена подолу има вредност за потенцијалот на ќелијата $E_{\text{келџа}} = -0,015 V$. Пресметај ја вредноста на $[Ag^+]$ во ќелијата?



63. Без да вршиш детални пресметки, предвиди која од следниве волтини ќелии треба да има најголема вредност за потенцијалот на ќелијата. Објасни го твоето размислување.



64. Без да вршиш детални пресметки, предвиди која од следниве волтини ќелии треба да има најголема вредност за концентрацијата на Cu^{2+} јоните. Објасни го твоето размислување.



Батерии

65. Опиши ги можните електродни реакции и реакцијата на ќелијата во ќелија во која Mg е анода, а O_2 е катода. Определи ја вредноста $E^\circ_{\text{келџа}}$.

66. Опиши ги можните електродни реакции и реакцијата на ќелијата во ќелија во која Zn е анода, а Cl_2 е катода. Определи ја вредноста $E^\circ_{\text{келџа}}$.

67. Батериите изработени од цинк и сребро изгледаат како копче, многу се тенки и се користат во рачни часовници, дигитрони, уреди за слушање и во камери. Батеријата е опишана со следнава шема:



Нејзиниот капацитет е околу шест пати поголем отколку оловната батерија со иста големина. Напиши ги равенките за полуреакциите, како и вкупната равенка кога батеријата создава струја.

68. Живината батерија, која порано многу се користеше, е отфрлена од употреба поради проблемите со токсичноста на живата при нејзино одложување по употребата. Поедноставена шема за оваа батерија е



Напиши ги равенките за полуреакциите, како и вкупната равенка кога батеријата создава струја.

Корозија

69. Зошто за корозијата на железото се потребни вода, електролит и кислород?

70. Железото може да биде заштитено од корозија со прекривање со бакар или со цинк. И во двата случаи заштитата е ефикасна, доколку заштитната превлака не се оштети. Но кога превлаката е оштетена, сепак корозијата е многу побавна кога таа е од цинк во споредба со бакарната. Објасни ја оваа разлика.

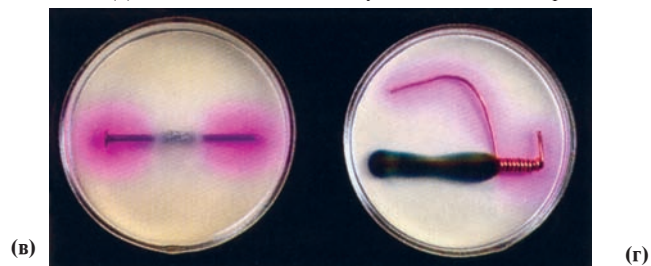
71. Објасни зошто терминот „жртвена анода“ е соодветен при описот на методот за заштита на железото?

72. Објасни како темната превлака што спонтано се создава на среброто може да се отстрани без притоа да се губи среброто.

73. Примерот 18.10 и вежбата 18.10А и 18.10Б се однесуваат на сликата 18.20 (а) и 18.20 (б). На сликата десно, под (в) е прикажана железен

клинец обвинен со цинк. Објасни зошто оваа ситуација се разликува од онаа прикажана на сликата 18.20а.

74. Објасни зошто делот (г) од долната слика се разликува од сликата на 18.20(а). Металот што го обвиткува клинецот е бакар.



Електролиза

75. Напиши ја вкупната јонска равенка за електролизата на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ изведена со (а) бакарна анода и бакарна катода, (б) инертна платинска анода и железна катода и (в) две платински електрооди.
76. Напиши ја вкупната јонска равенка за електролизата на $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ изведена со (а) анода од никел и железна катода, (б) анода од никел и инертна платинска катода и (в) инертна платинска анода и катода од никел.
77. Користејќи ги податоците за електродните потенцијали предвиди ги можните продукти на електролизата при примена на минимално потребна потенцијална разлика помеѓу две инертни платински електрооди во:
- (а) $\text{BaCl}_2(\text{l})$ (б) $\text{HBr}(\text{aq})$ (в) $\text{NaNO}_3(\text{aq})$
78. Користејќи ги податоците за електродните потенцијали предвиди ги можните продукти на електролизата при примена на минимално потребна потенцијална разлика помеѓу две инертни платински електрооди во:
- (а) $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ (б) $\text{MgBr}_2(\text{l})$ (в) $\text{NiCl}_2(\text{aq})$
79. Колку грамови сребро се депонирале на платинска катода при електролиза на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ со електрична струја од 1,73 А за време 2,05 h?
80. Колку mL $\text{H}_2(\text{g})$ мерени при 23,5 °C и 749 mmHg, се создаваат на платинска катода при електролиза на $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ со електрична струја од 2,45 А за време од 5,00 min?
81. Колкаво количество електричество, изразено во кулони, е потребно за депонирање на 25,0 g $\text{Cu}(\text{s})$ на катодата при електролиза на $\text{CuSO}_4(\text{aq})$?
82. Колкава електричната струја, изразена во ампери, е потребна за депонирање на 212 mg $\text{Ag}(\text{s})$ на катода за време од 1.435 s при електролиза на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$?
83. Без да вршиш детални пресметки предвиди кој од следниве раствори ќе овозможи депонирање на најголема маса метал на платинска катода при електролиза со струја од 1,00 А за време од 1 h. Објасни го твојот избор.
- (а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ (в) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$
(б) $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ (г) $\text{NaNO}_3(\text{aq})$
84. Без да вршиш детални пресметки предвиди во кој раствор времето на електролиза ќе биде најдолго, ако електролизата се изведува при следниве услови: растворите имаат еднаков волумен, електролизата се изведува со инертни платински електрооди и струја од 1 А. Електролизата запира во моментот кога концентрацијата на растворот е половина вредност од почетната. Објасни го твојот избор.
- (а) 0.50 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (в) 0.80 M AgNO_3
(б) 0.75 M HCl (г) 0.30 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Дополнителни проблеми

Проблемите означени со * може да се потешки од другите.

85. Кога $\text{P}_4(\text{s})$ во загреана вода диспропорционира до $\text{PH}_3(\text{g})$ и фосфорна киселина? Напиши израмнета хемиска равенка за оваа реакција.
86. Отпадните раствори што содржат токсични цијаниди може да се неутрализираат со додавање гасовит хлор во базен отпаден раствор. Притоа, цијанидните јони се претвораат во цијанати (OCN^-), а хлорот се редуцира до хлоридни јони. Ако во отпадниот раствор се додаде малку киселина, при што се намали малку неговата базност, реакцијата со хлор оди до добивање хидрогенкарбонатни јони (бикарбонати) и гасовит азот. Напиши израмнети равенки за овие две реакции.
- *87. Израмни ги следниве редокс-равенки со примена на методот на полуреакции.
- (а) $\text{B}_2\text{Cl}_4 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{BO}_2^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$
(б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2 + \text{Sn} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_2\text{OH} + \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
(в) $\text{F}_5\text{SeOF} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$
(г) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
(е) $\text{XeF}_6 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{XeO}_6^{4-} + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Xe}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
88. Иако методот со полуреакции го користевме за израмнување на редокс-равенки за процеси во водни раствори, тој може и пошироко да се користи. Израмни ја следнава равенка со истиот метод и објасни зошто тој може и во овој случај да се примени.
- $$\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
89. Сликата 18.3 објаснува што се случува кога цинкова електрода е вронета во раствор на $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$. Дали може да се даде слично објаснување за електрода од натриум вронета во $\text{NaCl}(\text{aq})$? Објасни.
90. Да го разгледаме посребрувањето на железната лажица прикажано на сликата 18.23. Покажи дека, во принцип, Ag^+ може да бидат редуцирани до $\text{Ag}(\text{s})$ само со потопување на лажицата во раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. Сепак, зошто сметаме дека се врши електродепозиција на сребро наместо истиснување на Ag^+ јони од растворот?
- *91. Колку милилитри $\text{O}_2(\text{g})$ може да се соберат над вода при 20 °C и надворешен притисок од 761,5 mmHg на платинска анода, ако истовремено на платинската катода се депонирале 1,02 g $\text{Ag}(\text{s})$ при електролиза на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$?
92. Електролиза на 0,100 L 0,785 M раствор на $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ се изведува со платински електрооди и струја од 1,75 А. Колкава е концентрацијата на растворот по 25 min електролиза?
93. Врз основа на вредностите за електродните потенцијали докажи дека $\text{MnO}_2(\text{s})$ не треба да реагира со $\text{HCl}(\text{aq})$ со ослободување на $\text{Cl}_2(\text{g})$. Сепак, при загревање на $\text{MnO}_2(\text{s})$ и концентрирана $\text{HCl}(\text{aq})$ се ослободува $\text{Cl}_2(\text{g})$. Впрочем, ова е вообичаен лабораториски метод за добивање на $\text{Cl}_2(\text{g})$. Објасни зошто се случува оваа реакцијата?
94. Кој е неопходниот потребен напон за да се наполни оловна батерија? Ако се употреби поголем напон од минимално потребниот, може да се создаде експлозивна смес гасови во батеријата. Објасни зошто би се случувало ова.
95. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за следнава волтина келџа:
 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{CH}_3\text{COOH}(1 \times 10^{-4} \text{ M}) || \text{H}^+(0.010 \text{ M}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}), \text{Pt}$
96. Пресметај ја вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за следнава волтина келџа:
 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(0.010 \text{ M}) || \text{NH}_3(0.45 \text{ M}), \text{NH}_4^+(0.15 \text{ M}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{Pt}$
- *97. Колкава е вредноста на $E_{\text{келџа}}$ за следнава келџа
 $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^{2+}(0.10 \text{ M}) || \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{e ngopur}, \text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$

- *98. Колкава треба да биде концентрацијата $[Cl^-]$ во анодната полуќелија за следнава ќелија да има потенцијал $E_{\text{ќелија}} = 0,100 \text{ V}$?



- *99. Што се случува со потенцијалот на концентрациска ќелија прикажана на сликата 18.14 со текот на времето на нејзината работа? Односно, дали потенцијалот расте или опаѓа? Ако ќелијата работи перманентно, дали таа во еден момент ќе престане да создава струја? Во таков случај, каква е состојбата во полуќелиите?

- *100. Факторот на ефикасност, ε , на горивна ќелија е дефиниран со равенката $\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ$. Колкав е факторот на ефикасност на метан-кислород горивна ќелија прикажана на страница 778? Која е теоретската вредност за $E^\circ_{\text{ќелија}}$ на оваа ќелија?

101. Во оригиналната постановка на Статуата на слободата била користена челична мрежа покриена со тенки бакарни плочи со дебелина од 2,5 mm. Бакарната површина била раздвоена од челичната мрежа со азбест, кој со време се загубил, а челичната мрежа толку кородирала што некои делови загубиле повеќе од половината од нивната почетна маса, за време од 100 години, пред статуата да биде реставрирана. За овие 100 години бакарот загубил само 4 % од својата маса. Врз основа на електрохемиските принципи објасни ги овие феномени.



- *102. Графичкиот приказ даден на сликата 18.12 покажува дека вредноста на K_{eq} може да биде пресметана врз основа на некои податоци од електрохемиски мерења. За волтината ќелија прикажана подолу (а) напиши ја шемата на ќелијата и (б) и од податоците на сликата пресметај ја вредноста за K_{sp} на $AgI(s)$.

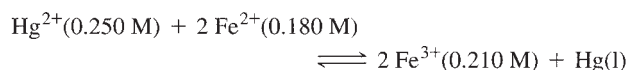


103. Потсети се на дискусијата за алуминиум-воздушната батерија на страница 777. (а) Колку грамови алуминиум ќе се потрошат ако во батеријата се добила електрична струја со јачина 10,0 A за време од 4,00 h? (б) Искористи ги податоците од страницата 777 и додатокот В за да ја определиш вредноста $\Delta G^\circ_f \{[Al(OH)_4]^- \}$.

- *104. Примерок од 0,1000 M раствор на $CuSO_4$ со волумен 250,0 mL е подложен на електролиза со струја од 3,512 A за време од 1.368 s. По електролизата во растворот е додаден NH_3 за комплексирање на слободните Cu^{2+} јони. Концентрацијата на NH_3 во растворот по комплексирањето изнесува 0,10 M. Дали растворот ќе се обои сино, знаејќи дека минималната неопходна концентрација на комплексот што предизвикува сино обојување е $1 \times 10^{-5} \text{ M}$?

- *105. Потсети се на електрохемиската ќелија од примерот 18.12. Колкава е концентрацијата на јоните во полуќелиите во секоја ќелија опишана во примерот, кога електрична струја не тече повеќе низ системот?

- *106. Разгледај ја следнава реверзибилна реакција, која почнала да се одвива со идентични вредности на почетните концентрации на јоните. Колкава ќе биде концентрацијата на јоните кога ќе се постигне рамнотежата?



- *107. Кога ќе се додаде $AgCl(s)$ во раствор на Br^- јони, се случува следнава реверзибилна реакција:



Ако почетната концентрација на Br^- јоните е 0,4000 M, колкава е нивната рамнотежна концентрација?

- *108. Потенцијалот на бакарната електрода вронета во раствор на бакарни(II) јони е мерена во однос на SHE за различни концентрации на бакарните(II) јони. При графички приказ, која величина треба да биде прикажана на апсцисата за да се добие права линија. Колкав е наклонот на правата? Дали наклонот ќе биде различен ако се работи за сребрена електрода потопена во раствор со различна концентрација на сребрени јони?

109. Користејќи ги електрохемиските техники хемичарите може да определат многу ниски количества на некои метални јони. Во еден вид анализа што вклучува Cd^{2+} јони, може да се определи струја од 1 пикоампер (pA) за време од 1 милисекунда (ms). Колкаво е количеството на Cd^{2+} јони (во молови) определено со оваа техника? Колкав број Cd^{2+} јони притоа се определени?

110. Пресметај ја масата на металното олово што се растворува во автомобилскиот акумулатор при негово користење за време од 30 s. Вообичаено, јачината на струјата притоа изнесува 80 A. Потсети се на дискусијата за оловната батерија за да ги определиш соодветните полуреакции.

111. Електролизата на $Na_2SO_4(aq)$ се изведува во две раздвоени полуќелии, поврзани со електролитен мост, кој исто така содржи раствор на $Na_2SO_4(aq)$. Електролизата се изведува со електричен напон од 6 V. Шемата на оваа електролиза е



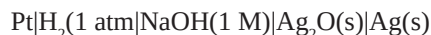
Во секоја полуќелија е додаден индикатор фенолфталеин.

- (а) Кои се можните полуреакции што се одвиваат на анодата и катодата? Дали ќе се промени бојата на растворите во полуќелиите?
- (б) Дали електролизата може да се изведе користејќи сува батерија со напон од 1,5 V? Објасни.
- (в) По електролизата, двата раствора се мешаат. Дали ќе се случи промена на бојата на растворите? Објасни.
- (г) Објасни зошто одговорот под (в) не зависи од концентрацијата на растворите на $Na_2SO_4(aq)$, волуменот на растворите во полуќелиите, количеството на струјата искористено за електролиза, ниту од времето на електролизата.
- (д) Во друг експеримент, раствор на $HCl(aq)$ со непозната концентрација и волумен од 10,00 mL е додаден во катодната полуќелија заедно со фенолфталеинот. Притоа, електролизата е изведена со струја од 23,2 mA, а растворот станал розов по 8 min и 22 s. Колкава била концентрацијата на растворот на $HCl(aq)$?

112. Во вселенските бродови се користат кислород-водород горивни ќелии за добивање електрична струја.
- (а) Напиши ги полуреакциите, означи на која електрода се одвиваат и напиши ја вкупната реакција.
- (б) Пресметај го $E_{\text{ќелија}}$ претпоставувајќи дека $P_{\text{O}_2} = 2,0 \text{ atm}$ и $P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ atm}$.
- (в) Ако вселенскиот брод носи два цилиндри со волумен од 225 L за водород и кислород при температура 298 K, колкаво количество енергија изразено во килоџули може да произведе горивната ќелија ако нејзината ефикасност е 82%?

- (г) Ако горивната ќелија се користи 10 дена, колава е нејзината ефикасност изразена во вати?
- (д) Кои се апроксимациите при овие пресметки што влијаат врз прецизноста на резултатите?

*113. При 25 °C, потенцијалот на следнава ќелија изнесува 1,172 V.

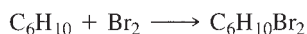


Врз основа на овие податоци, како и податоците во додатокот В, определи го парцијалниот притисок на кислородот што е во рамнотежа со среброоксидот и среброт при 25 °C. Дали чистото сребро спонтано оксидира на воздух? Објасни.

Примени го знаењето

114. [Лабораторија] За практична употреба, заситената каломелова електрода и сребро-среброхлоридната електрода се погодни референтни електроди отколку стандардната водородна електрода. Полуреакциите се $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ и $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Двете референтни електроди користат заситен раствор на KCl. Објасни зошто нивните потенцијали се константни. Што ќе се случи со потенцијалот - дали ќе биде попозитивен или понегативен - ако порасне температурата?

115. [Лабораторија] При кулометриските титрации реагенсиот се создава електрохемиски, којшто потоа реагира со супстанцијата што треба да биде определена. Бидејќи реагенсиот се троши во многу краток временски интервал по неговото создавање, тој може да биде хемиски нестабилна супстанција. За определување траги од циклохексан во отпадни фабрички води се користи раствор на бромиди, од кој електрохемиски се добива елементарен бром, кој потоа реагира со циклохексанот:



Кулометар што користи струја од 9,65 A за време од 235 s создава доволно количество бром за да реагира стехиометриски со присутниот циклохексан. Пресметај ја масата на циклохексанот во растворот.

116. [Биохемија] Нитроглицеринот (1,2,3-глицерилтринитрат) е многу експлозивен, но во мали количества се користи против болка во градите (ангина) предизвикана од стеснети (зацепени) ср-

цеви артерии. Во организмот супстанцијата се редуцира до 1,2-глицерилдинитрат и нитритни јони. Нитритните јони се редуцираат во митохондриите до азотмоноксид - сигнална молекула што ги проширува црвените крвни зрнца и го зголемува протокот на крв во срцевиот мускул. (а) Досегашното објаснување прикажи го со полуравенка (во кисела средина). (б) Претпостави дека другата полуреакција е



а потоа напиши ги и израмни ги двете редокс-равенки. (Помош: 1,2,3-глицерилтринитрат и 1,2-глицерилдинитрат имаат иста структура како глицерол, само што наместо хидроксилни групи имаат две или три -ONO₂ групи, соодветно.

*117. [Лабораторија] Кисело-базна титрација се изведува во електрохемиска ќелија во која 100,00 mL од 0,0350 M NaOH(aq) и водородна електрода се анодната полуќелија, а стандардната водородна електрода е катодната ќелија. Определи ја pH-вредноста во анодната полуќелија и $E_{\text{ќелија}}$ по додавањето на следниве волумени 0,150 M HCl: (а) 0,00 mL (б) 5,00 mL (в) 10,00 mL (г) 15,00 mL (д) 22,00 mL (е) 23,00 mL (ж) 24,00 mL (з) 25,00 mL (и) 15,00 mL. Нацртај две титрациски криви, една врз основа на pH-вредноста, а друга врз основа на $E_{\text{ќелија}}$ вредноста. Дали кривите се споредливи помеѓу себе?



Проблеми од мултимедиумските материјали

Проблематиката на овие прашања може да се најде во материјалот за електронско учење и во модулот за интерактивно учење за студентите (ITS) на веб-страницата <http://chem.prenhall.com/hillpetruci>

118. Во анимацијата за **оксидациско-редукциските реакции (дел II)** (Глава 18-1), (а) определи дали масата на цинкот расте или се намалува во текот на реакцијата, за секоја од прикажаните реакции? (б) Дали промената на масата на цинкот ќе биде поголема за првата или за втората реакција ако бројот на разменети електрони е еднаков за двете реакции?
119. Во анимацијата за **стандардни редукциски потенцијали** (Глава 18-4) (а) која е спонтаната реакција што би се одвивала при соединување на двете полуќелии? (б) Определи ја вредноста за стандардниот потенцијал на ќелијата за оваа спонтаната реакција.
120. Во анимацијата за **волтини ќелии (II) (ќелијата цинк-водород)**, (Глава 18-4) предвиди ја како ќе се менува $E_{\text{ќелија}}$ за првата електро-

хемиска реакција ако (а) се зголеми почетната концентрација на $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ и (б) се намали почетната концентрација $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. За втората реакција, каков би бил ефектот врз $E_{\text{ќелија}}$ ако се отстрани гасот над растворот во водородната ќелија?

121. За филмот **редокс-хемија на железо и бакар** (Глава 18-5) (а) напиши ја полуреакцијата за прикажаниот процес. (б) Нацртај слика на атомарно ниво за да ги илустрираш промените што се случуваат на границата помеѓу двете фази како резултат на двете полуреакции.
122. Во реакцијата прикажана во филмот за **електродепозиција** (Глава 18-11) (а) пресметај ја струјата потребна за депозиција на 0,15 g метален Cr за време од 10 min, и (б) покажи на која електрода (катода или анода) се депонира хром.

