

В.В.Приседский, Е.И.Волкова,
Т.П.Кулишова, Л.И.Рублева

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

*Учебно-методическое пособие
для студентов технических вузов*

Донецк
ООО «Технопарк ДонГТУ «УНИТЕХ»
2017

УДК 54 (071)
ББК 24

Рекомендовано Ученым советом Донецкого национального технического университета как учебно-методическое пособие для студентов инженерно-технических специальностей высших учебных заведений (протокол № 5 от 02.06.2017 г.)

Рецензенты :

Алемасова А. С. – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Донецкого национального университета

Бутузова Л. Ф. – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология топлива» Донецкого национального технического университета

Практикум по общей химии : учеб.-метод.пособие для студентов технических вузов / В. В. Приседский, Е. И. Волкова, Т. П. Кулишова, Л. И. Рублева : под ред. В. В. Приседского. – Донецк : ООО «Технопарк ДонГТУ «УНИТЕХ», 2017.– 160 с.

Учебно-методическое пособие включает краткие теоретические сведения по основным разделам общей химии, примеры решения типовых задач, а также индивидуальные задания, выполнение которых поможет студентам подготовиться к практическим занятиям по химии.

Может быть полезно студентам очной и заочной форм обучения всех направлений подготовки, а также преподавателям для организации и проведения практических занятий по общей химии.

УДК 54 (071)
ББК 24

© В. В. Приседский, Е. И. Волкова,
Т. П. Кулишова, Л. И. Рублева, 2017

© ГОУ ВПО «Донецкий национальный
технический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Классы неорганических соединений.....	5
2. Простейшие стехиометрические расчеты.....	8
3. Эквиваленты простых и сложных веществ	13
4. Строение атома.....	21
5. Периодический закон.....	31
6. Химическая связь	40
7. Комплексные соединения.....	48
8. Основы химической термодинамики	52
9. Кинетика и равновесие химических реакций.....	65
10. Концентрация растворов. Свойства растворов неэлектролитов	80
11. Электролитическая диссоциация.....	88
12. Диссоциация воды. Гидролиз солей.....	96
13. Жесткость воды	102
14. Окислительно-восстановительные реакции	106
15. Химические свойства металлов	113
16. Гальванические элементы. Коррозия металлов	121
17. Электролиз	131
Приложения	141
Использованная литература	160

Инженеру любой профессии в своей практической деятельности постоянно приходится встречаться с химическими веществами и химическими процессами. Поэтому ему необходимо хорошо знать физические и химические свойства материалов, основы технологии их получения и переработки, а также пути их использования в современной технике. Эти знания он приобретает при изучении курса одной из основных фундаментальных дисциплин – химии.

Учебно-методическое пособие нацеливает студента на осмысленное, творческое изучение основных разделов курса химии:

- 1) состав и свойства вещества;
- 2) основные закономерности протекания химических процессов;
- 3) растворы;
- 4) электрохимические процессы.

Все разделы взаимосвязаны и для того, чтобы более глубоко понять закономерности того или иного процесса, надо использовать комплекс знаний по всем разделам химии. Кроме изложенных методических указаний по изучению теоретического курса химии, в данном пособии приведены примеры решения типовых задач, сопровождаемые подробными комментариями.

Проверкой знаний материала, готовности к практическим занятиям является выполнение индивидуальных домашних заданий. Они содержат до десяти заданий по каждой теме. Варианты индивидуальных домашних заданий приведены в таблице.

ВАРИАНТЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант	Номера заданий по каждой теме				Вариант	Номера заданий по каждой теме			
	1	2	3	4		1	2	3	4
1	1	2	6	7	14	1	9	6	8
2	2	3	6	9	15	2	4	7	9
3	3	4	6	10	16	1	4	7	10
4	4	5	7	8	17	2	5	7	10
5	1	2	8	10	18	1	5	8	9
6	2	3	7	8	19	5	6	7	8
7	3	4	8	9	20	1	5	6	10
8	4	5	9	10	21	3	6	9	10
9	1	3	6	8	22	5	7	8	9
10	2	3	9	10	23	6	7	8	10
11	3	5	8	10	24	5	8	9	10
12	1	3	7	9	25	4	6	8	10
13	2	4	6	8	26	3	7	8	9

1. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время известно более 500 тысяч неорганических соединений. Для того, чтобы можно было ориентироваться в этом многообразии, все вещества разделены на отдельные классы, включающие соединения, сходные по строению и свойствам.

К важнейшим классам неорганических веществ по традиции относят простые вещества (металлы и неметаллы), оксиды (кислотные, основные и амфотерные), гидроксиды (часть кислот, основания, амфотерные гидроксиды) и соли. Вещества, относящиеся к одному и тому же классу, обладают сходными химическими свойствами.

В данном разделе мы проведем классификацию сложных кислородсодержащих соединений и рассмотрим их свойства.

Оксидами называются соединения элементов с кислородом, в которых кислород проявляет степень окисления -2 . К оксидам не относятся, например, пероксиды (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2 и др.), так как в этих соединениях формальная степень окисления кислорода равна -1 .

По химическим свойствам различают три типа оксидов: *основные* – оксиды многих металлов, чаще всего в степенях окисления $+1$ и $+2$ (Na_2O , MgO , Ag_2O и др.); *кислотные* – оксиды неметаллов (SO_3 , CO_2 , N_2O_5 и др.), а также оксиды переходных металлов в степенях окисления выше, чем $+4$ (Cr^{+6}O_3 , $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$, $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5$ и др.); *амфотерные* – оксиды элементов, проявляющих как основные, так и кислотные свойства (BeO , ZnO , Al_2O_3 и др.).

Соединения оксидов с водой называют *гидроксидами*. К ним относятся: *основания* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.); *кислородсодержащие кислоты* (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.) и *амфотерные гидроксиды* ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и др.). При этом основным оксидам соответствуют основания, кислотным – кислоты. Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды, которые могут проявлять свойства как оснований, так и кислот.

Обратите внимание, что бескислородные кислоты (HCl , H_2S , HCN и др.) не являются гидроксидами.

Солями называют сложные соединения, состоящие из основных и кислотных остатков.

Основные остатки представляют собой остатки оснований, если от них поочередно отнимать по одной группе OH^- . Например: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание, MgOH^+ и Mg^{2+} – основные остатки.

Кислотные остатки представляют собой остатки кислот, если от них поочередно отнимать по одному иону H^+ . Например: H_3PO_4 – кислота; H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} – кислотные остатки.

В зависимости от состава основных и кислотных остатков различают три типа солей: *нормальные* (или *средние*), *кислые* и *основные*.

В *нормальных солях* основные остатки не содержат гидроксид-ионов OH^- , а кислотные остатки не содержат ионов H^+ . Например: Na_2SO_4 , BaCO_3 , FeCl_2 .

В *кислых солях* кислотные остатки содержат катион водорода. Например: NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Кислые соли можно рассматривать как продукт неполного замещения в кислоте ионов H^+ ионами металла. Кислые соли образуются только многоосновными кислотами. Основностью кислоты называют количество ионов H^+ , способных замещаться на основные остатки, в частности на катионы металлов. Названия таких солей составляют путем добавления к названию соответствующей нормальной соли приставок «гидро-» (если в составе аниона соли один атом водорода) или «дигидро-» (если в составе аниона соли два атома водорода). Например: Na_3PO_4 – фосфат натрия, Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Основными называются соли, в которых основные остатки содержат группы OH^- , например: $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Такие соли можно рассматривать как продукт неполного замещения в основании ионов OH^- кислотными остатками, не содержащими водород.

Основные соли образуются только многокислотными основаниями. Кислотностью основания называют количество гидроксид-ионов OH^- , способных замещаться на кислотные остатки. Названия таких солей составляют путем добавления к названию соответствующей нормальной соли приставок «гидроксо-» (если в составе катиона соли одна группа OH^-) или «дигидроксо-» (если в составе катиона две группы OH^-). Например: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ – гидроксонитрат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – дигидроксонитрат алюминия.

Пример 1. Укажите, к какому классу соединений относятся следующие вещества: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2SO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, P_2O_5 , MgO и назовите их.

Решение. Чтобы установить класс соединения, надо определить состав катиона и аниона в молекуле данного вещества.

а) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Катион Ca^{2+} – основной остаток, анион HCO_3^- – кислотный остаток, содержащий водород. Следовательно, данное соединение является кислой солью. Ее название – гидрокарбонат кальция.

б) BaSO_4 . Катион Ba^{2+} – основной остаток, анион SO_4^{2-} – кислотный остаток, не содержащий водород. Следовательно, BaSO_4 – нормальная (средняя) соль. Ее название – сульфат бария.

в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Катион Mg^{2+} – катион металла (основной остаток), анион OH^- . Значит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание, гидроксид магния.

г) H_2SO_3 . Катион H^+ , анион SO_3^{2-} – кислотный остаток. Следовательно, H_2SO_3 – кислота (гидроксид серы), сернистая кислота.

д) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Катион CuOH^+ – основной остаток, содержащий одну группу OH^- , анион SO_4^{2-} – кислотный остаток. Значит, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль. Ее название – гидроксосульфат меди.

е) P_2O_5 и MgO . Нетрудно догадаться, что P_2O_5 и MgO являются оксидами, причем P_2O_5 – кислотный оксид (оксид типичного неметалла), а MgO – основной (оксид типичного металла).

Пример 2. Составьте уравнения реакций следующего цикла превращений:



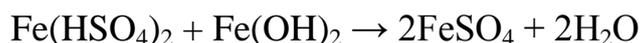
Назовите все соли.

Решение. Выполняя данное задание, надо помнить, что кислые соли образуются при избытке кислоты, основные – при избытке основания, а для превращения основных и кислых солей в нормальные необходимо провести соответствующие реакции нейтрализации.

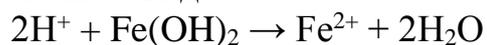
1) для превращения $FeSO_4$ в $Fe(HSO_4)_2$ надо добавить серной кислоты:



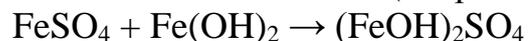
2) чтобы из $Fe(HSO_4)_2$ получить $FeSO_4$, надо добавить гидроксид железа:



или в ионном виде:



3) для получения основной соли из нормальной необходимо добавить избыток основания (гидроксид железа):



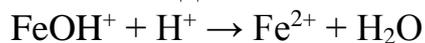
или в ионном виде:



4) для превращения основной соли в нормальную надо добавить кислоту:



или в ионном виде:



5) названия солей:

$FeSO_4$ – сульфат железа(II),

$Fe(HSO_4)_2$ – гидросульфат железа(II),

$(FeOH)_2SO_4$ – гидрокосульфат железа(II).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Укажите кислотно-основные свойства следующих оксидов: CaO , P_2O_5 , Al_2O_3 , Mn_2O_7 . Напишите формулы соответствующих гидроксидов.

2. Напишите формулы оксидов, соответствующих следующим гидроксидам: H_3AsO_4 , $Fe(OH)_3$, H_2CrO_4 , $Ca(OH)_2$, $HAIO_2$.

3. Какие из приведенных оксидов: K_2O , N_2O_5 , ZnO могут взаимодействовать с HCl ? с KOH ? Составьте уравнения соответствующих реакций.

4. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно:
а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; б) MgCl_2 и KNO_3 ; в) CuSO_4 и K_2S ? Составив уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде, укажите, какие комбинации невозможны и почему.

5. Какие из указанных ниже гидроксидов могут образовать основные соли: $\text{Ba}(\text{OH})_2$; KOH ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$? Составьте уравнения реакций получения таких солей, назовите их.

6. Какие из указанных кислот могут образовать кислые соли: H_3PO_4 ; HNO_3 ; H_2CO_3 ; H_2SiO_3 ? Составьте уравнения реакций получения таких солей, назовите их.

7. Составьте уравнения реакций взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с H_2SO_4 с образованием средней, кислой и основной солей. Назовите полученные соли.

8. Почему для получения осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к раствору соли магния можно добавлять избыток щелочи, а для получения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ этого делать нельзя? Для обоснования ответа напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

9. Составьте уравнения реакций (в молекулярном и ионном виде), при помощи которых можно осуществлять такие превращения:



10. Составьте уравнения реакций следующего цикла превращений: карбонат кальция \rightarrow гидрокарбонат кальция \rightarrow карбонат кальция \rightarrow оксид кальция.

2. ПРОСТЕЙШИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Отношение молярных количеств, масс и объемов веществ, отвечающих уравнению данной реакции, называют стехиометрическими соотношениями, а количественные расчеты по формулам и уравнениям – стехиометрическими расчетами.

В основе всех количественных расчетов лежит закон сохранения массы: суммарная масса веществ, вступающих в реакцию, равна суммарной массе образующихся продуктов.

Пример 1. Карбонат кальция разлагается при нагревании на CaO и CO_2 . Определить массу природного известняка, содержащего 90% (масс.) CaCO_3 , необходимого для получения 7 т негашеной извести CaO .

Решение. Запишем уравнение реакции разложения карбоната кальция:



Определим количество вещества CaO , содержащегося в 7 т негашеной извести:

$$n(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})},$$

где $m(\text{CaO})$ – масса оксида кальция (негашеной извести), г;
 $M(\text{CaO})$ – молярная масса оксида кальция, г/моль;

$$M(\text{CaO}) = 40 + 16 = 56 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{CaO}) = \frac{7 \cdot 10^6}{56} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ моль.}$$

Определим количество вещества карбоната кальция, необходимого для получения $1,25 \cdot 10^5$ моль CaO. По уравнению реакции видно, что из одного моля CaCO_3 образуется один моль CaO, то есть

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaO}) = 1,25 \cdot 10^5 \text{ моль.}$$

Определим массу $1,25 \cdot 10^5$ моль CaCO_3 :

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3).$$

Учитывая, что $M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100$ г/моль, имеем:

$$m(\text{CaCO}_3) = 1,25 \cdot 10^5 \cdot 100 = 1,25 \cdot 10^7 \text{ г} = 12,5 \text{ т.}$$

Такое количество карбоната кальция необходимо взять для получения 7 т CaO. Однако, известняк состоит из CaCO_3 только на 90%. Вычислим массу известняка, содержащего 12,5 т CaCO_3 :

$$m(\text{CaCO}_3) = m(\text{известняка}) \cdot \omega(\text{CaCO}_3),$$

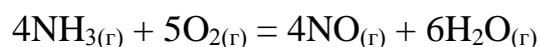
где $\omega(\text{CaCO}_3)$ – массовая доля CaCO_3 в известняке в долях единицы.

Таким образом:

$$m(\text{известняка}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{\omega(\text{CaCO}_3)} = \frac{12,5}{0,9} = 13,9 \text{ т.}$$

Так как при одинаковой температуре и одинаковом давлении молярные объемы любых газов и паров равны, коэффициенты в уравнениях реакций между газообразными веществами указывают не только на соотношение между количеством реагирующих молекул (моль) и образующихся молекул (моль), но и на объемные соотношения исходных и конечных газообразных продуктов реакции. Объемы газов, участвующих в реакции, пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Пример 2. Какой объем кислорода необходим для каталитического окисления 200 л аммиака (н.у.), протекающего по уравнению



и каков суммарный объем продуктов реакции?

Решение. Из уравнения реакции видно, что для окисления четырех молярных объемов аммиака нужно взять пять молярных объемов

кислорода. Так как газы находятся при одинаковых условиях, их молярные объемы равны между собой.

$$\text{Тогда } \frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{O}_2)} = \frac{4}{5}. \text{ Следовательно: } V(\text{O}_2) = \frac{5}{4} \cdot V(\text{NH}_3).$$

Найдем объем кислорода:

$$V(\text{O}_2) = \frac{5}{4} \cdot 200 = 250 \text{ л.}$$

Из уравнения реакции видно, что из четырех объемов NH_3 образуются четыре объема NO и шесть объемов водяного пара, вместе это составляет 10 объемов газообразных продуктов.

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V_{\text{продуктов}}} = \frac{4}{10}$$

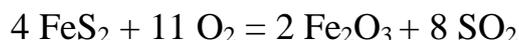
Суммарный объем газообразных продуктов, образующихся из 200 л NH_3 :

$$V_{\text{продуктов}} = \frac{10}{4} \cdot V(\text{NH}_3) = \frac{10}{4} \cdot 200 = 500 \text{ л.}$$

При проведении расчетов по уравнениям гетерогенных реакций целесообразно выражать количества твердых веществ в единицах массы, а количества газообразных веществ – сразу в единицах объема. В этом случае по уравнению реакции можно установить соотношение масс и объемов реагентов.

Пример 3. Какой объем диоксида серы получен при обжиге 1 т железного колчедана, содержащего 90% FeS_2 , если обжиг проводили при 127°C и давлении 121,56 кПа?

Решение. Составим уравнение реакции обжига FeS_2 :



Масса FeS_2 , содержащегося в 1 т железного колчедана:

$$m(\text{FeS}_2) = m(\text{колчедана}) \cdot \omega(\text{FeS}_2) = 1 \cdot 0,9 = 0,9 \text{ т.}$$

Количество вещества, содержащегося в 0,9 т FeS_2 :

$$n(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)},$$

где $M(\text{FeS}_2)$ – молярная масса FeS_2 , равная 119,9 г/моль.

$$n(\text{FeS}_2) = \frac{0,9 \cdot 10^6}{119,9} = 7,51 \cdot 10^3 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что из 4 моль FeS_2 образуется 8 моль SO_2 , т.е.

$$\frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{FeS}_2)} = \frac{8}{4} = \frac{2}{1}$$

$$n(\text{SO}_2) = 2n(\text{FeS}_2) = 2 \cdot 7,51 \cdot 10^3 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ моль.}$$

Найдем объем SO_2 , образующегося при нормальных условиях (V_0):

$$V_0(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) \cdot V_m = 1,5 \cdot 10^4 \cdot 22,4 = 3,36 \cdot 10^5 \text{ л} = 336 \text{ м}^3,$$

где молярный объем при нормальных условиях $V_m = 22,4$ л/моль.

По уравнению объединенного газового закона приведем объем диоксида серы к заданным условиям:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}, \text{ тогда } V = \frac{P_0 V_0 T}{T_0 P},$$

где P_0 , V_0 , T_0 – давление, объем и температура при нормальных условиях.

$$V = \frac{101,3 \cdot 336,3 \cdot 400}{121,56 \cdot 273} = 410,6 \text{ м}^3.$$

Если в условии задачи заданы количества двух или большего числа исходных веществ, то все расчеты проводят по тому из участников реакции, который взят в недостатке, потому что именно этот реагент полностью вступает в реакцию.

Пример 4. Смешали 7,30 г HCl с 4,00 г NH_3 . Сколько грамм NH_4Cl может образоваться? Найти массу газа, оставшегося после реакции.

Решение. Составим уравнение реакции образования NH_4Cl :



Проверим, взяты ли исходные вещества в стехиометрическом соотношении. Для этого найдем количество вещества n каждого из реагентов:

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{7,30}{36,5} = 0,200 \text{ моль};$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{4}{17} = 0,235 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует, что 1 моль HCl взаимодействует с 1 моль NH_3 , а количества моль веществ, заданных в условии задачи, относятся как 0,2:0,235. Следовательно, HCl может полностью вступить в реакцию, а NH_3 взят в избытке. Все расчеты должны проводиться по HCl . Найдем количество вещества NH_4Cl , образующегося при протекании реакции. По уравнению реакции: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = 0,2$ моль. Тогда масса продукта

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,2 \cdot 53,5 = 10,7 \text{ г}.$$

Вычислим количество вещества аммиака, оставшегося после реакции:

$$\Delta n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) - n'(\text{NH}_3),$$

где $n'(\text{NH}_3)$ – число моль аммиака, вступившего в реакцию.

$$n'(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$\Delta n(\text{NH}_3) = 0,235 - 0,2 = 0,035 \text{ моль.}$$

Найдем массу избыточного количества аммиака $\Delta m(\text{NH}_3)$:

$$\Delta m(\text{NH}_3) = \Delta n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 0,035 \cdot 17 = 0,6 \text{ г.}$$

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Какую массу железа можно получить из 2 т железной руды, содержащей 94%(масс.) Fe_2O_3 ? *Ответ:* 1316 кг.

2. Раствор, содержащий 34,0 г AgNO_3 , смешали с раствором, содержащим такую же массу NaCl . Весь ли нитрат серебра вступит в реакцию? Сколько грамм AgCl образуется в результате реакции?

Ответ: да; 28,7 г.

3. При сжигании 4,5 г антрацита образовалось 7,95 л CO_2 , измеренного при нормальных условиях. Вычислить массовую долю (%) углерода в антраците. *Ответ:* 94,7%.

4. Бериллиевая бронза (сплав меди, олова и бериллия), используемая для производства шахтного оборудования, содержит 3% бериллия. Какое количество бериллия необходимо взять для получения 50 т такого сплава?

Ответ: 1,5 т.

5. При пропускании над катализатором смеси, состоящей из 10 моль SO_2 и 15 моль O_2 образовалось 8 моль SO_3 . Какое количество вещества SO_2 и O_2 не вступило в реакцию? *Ответ:* 2 моль SO_2 и 11 моль O_2 .

6. Определите процентный состав хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Ответ: 25% Fe, 46,43% Cr, 28,57% O.

7. При полном сжигании 2,66 г некоторого вещества получилось 1,54 г CO_2 и 4,48 г SO_2 . Найти простейшую формулу вещества.

Ответ: CS_2 .

8. Из навески чугунных стружек массой 3,42 г после соответствующей обработки получили 0,0998 г SiO_2 . Вычислить массовую долю (%) кремния в чугуне. *Ответ:* 1,36 %.

9. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием KCl и O_2 . Сколько литров кислорода при 0°C и давлении 101,3 кПа можно получить из 3 моль KClO_3 ? *Ответ:* 100,8 л.

10. Выведите простейшую формулу минерала ильменита, имеющего следующий состав: 36,8% железа, 31,6% титана, 31,6% кислорода.

Ответ: FeTiO_3 .

3.ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Эквивалент определяют как реальную или условную (т.е. долю реальной) частицу, которая в кислотно-основных реакциях и реакциях ионного обмена равноценна одному атому или одному иону водорода. В окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) эквивалент вещества – та реальная или условная частица, которая принимает или отдает один электрон.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(A)$ – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества A является в данной реакции эквивалентом. Фактор эквивалентности записывают как простую дробь вида:

$$f_A = \frac{1}{z} \quad (1)$$

где z – целое число ($z = 1, 2, 3, \dots$).

В обменных реакциях z равняется абсолютной величине суммарного заряда ионов, которыми реагент обменивается с данным веществом.

Формулу эквивалента вещества A записывают так:

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A, \quad (2)$$

где A – химическая формула вещества.

Для простых веществ фактор эквивалентности можно определить через их валентность:

$$f_A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (3)$$

где $N(A)$ – число атомов элемента в формуле простого вещества A . Следовательно, эквивалент простого вещества A :

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \cdot A \quad (4)$$

Например, валентность Al равна трем, а Na – единице. В соответствии с формулами (3) и (4):

$$\mathcal{E}(\text{Al}) = f_{\text{Al}} \cdot \text{Al} = \frac{1}{3} \cdot \text{Al},$$

$$\mathcal{E}(\text{Na}) = f_{\text{Na}} \cdot \text{Na} = \frac{1}{1} \cdot \text{Na}$$

Молекула кислорода состоит из двух атомов (O_2), каждый из которых двухвалентен. Отсюда эквивалент молекулярного кислорода:

$$\mathcal{E}(\text{O}_2) = f_{\text{O}_2} \cdot \text{O}_2 = \frac{1}{2 \cdot 2} \cdot \text{O}_2 = \frac{1}{4} \cdot \text{O}_2$$

Для кислот фактор эквивалентности определяется по их *основности* – числу ионов водорода, обменивающихся в данной реакции на основные остатки.

$$f_A = \frac{1}{\text{основность}} \quad (5)$$

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{основность}} \cdot A \quad (6)$$

Одноосновные кислоты имеют одно значение фактора эквивалентности, поэтому во всех реакциях с их участием эквивалентом таких кислот является реальная частица – их молекула.

Многоосновные кислоты могут иметь различные эквиваленты в зависимости от количества обмениваемых ионов водорода в конкретной химической реакции.

Пример 1. Вычислить фактор эквивалентности и записать формулу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакции:



Решение. Из уравнения реакции видно, что в молекуле H_3PO_4 два иона водорода обмениваются на два иона натрия. В соответствии с формулами (5) и (6):

$$f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2},$$

$$\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4.$$

Для оснований фактор эквивалентности находят по их *кислотности* – количеству гидроксид-ионов OH^- , обменивающихся в данной реакции на кислотные остатки. В соответствии с уравнением реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ один гидроксид-ион эквивалентен одному иону водорода. Следовательно:

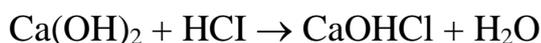
$$f_A = \frac{1}{\text{кислотность}} \quad (7)$$

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{кислотность}} \cdot A \quad (8)$$

Эквивалент одноосновного основания есть реальная частица – молекула этого основания. Например, эквивалент гидроксида натрия:

$$\mathcal{E}(\text{NaOH}) = f_{\text{NaOH}} \cdot \text{NaOH} = \frac{1}{1} \cdot \text{NaOH}$$

Пример 2. Рассчитать фактор эквивалентности и записать формулу эквивалента гидроксида кальция в реакции:



Решение. В данной реакции в молекуле $\text{Ca}(\text{OH})_2$ только один гидроксид-ион обменивается на хлорид-ион. В соответствии с формулами (7) и (8):

$$f_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{1}{1};$$

$$\mathcal{E}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{1} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$$

Для солей факторы эквивалентности и эквиваленты рассчитывают по следующим формулам:

$$f_A = \frac{1}{N_{\text{осн.ост.}} \cdot Z_{\text{осн.ост.}}} = \frac{1}{N_{\text{кисл.ост.}} \cdot Z_{\text{кисл.ост.}}} \quad (9)$$

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N_{\text{осн.ост.}} \cdot Z_{\text{осн.ост.}}} \cdot A = \frac{1}{N_{\text{кисл.ост.}} \cdot Z_{\text{кисл.ост.}}} \cdot A \quad (10)$$

где $N_{\text{осн.ост.}}$ и $N_{\text{кисл.ост.}}$ – соответственно количество основных и кислотных остатков в формуле соли, а $Z_{\text{осн.ост.}}$ и $Z_{\text{кисл.ост.}}$ – соответственно их заряды, взятые по абсолютной величине.

Для оксидов можно записать аналогичные формулы:

$$f_A = \frac{1}{N(\text{O}) \cdot 2} = \frac{1}{N(\mathcal{E}) \cdot Z(\mathcal{E})} \quad (11)$$

$$\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(\text{O}) \cdot 2} \cdot A = \frac{1}{N(\mathcal{E}) \cdot Z(\mathcal{E})} \cdot A, \quad (12)$$

где $N(\mathcal{E})$ и $N(\text{O})$ – соответственно количество атомов элемента и кислорода в формуле оксида, а $Z(\mathcal{E})$ и 2 – заряды ионов элемента и кислорода.

Следует иметь в виду, что формулы (1) – (12) дают выражения только для минимальных значений факторов эквивалентности и, соответственно, для минимальных эквивалентов. Помните: *эквивалент и фактор эквивалентности зависят от конкретного вида реакции, в которой участвует данное вещество.*

Например, для Al_2O_3 в соответствии с его химической формулой:

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6}$$

$$\mathcal{E}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

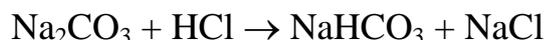
Пример 3. Рассчитать фактор эквивалентности и записать формулу эквивалента $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Решение. Поскольку не задана конкретная реакция, в которой участвует данное вещество, допустимо определить только минимальный эквивалент. В этом случае предполагается присоединение максимального

числа ионов H^+ к кислотным остаткам. В состав соли входят два кислотных остатка PO_4^{3-} ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . В общей сложности эти кислотные остатки могут присоединить шесть ионов H^+ . Отсюда $f_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$. Такой же результат получим, если подсчитаем суммарный положительный заряд основного остатка.

Пример 4. Рассчитать факторы эквивалентности и записать формулу эквивалента Na_2CO_3 в реакциях с соляной кислотой с образованием а) кислой соли и б) угольной кислоты.

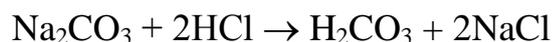
Решение. а) Кислая соль образуется при эквимолярном (1:1) соотношении реагентов:



К кислотному остатку соли Na_2CO_3 присоединяется один ион водорода. Фактор эквивалентности равен единице и эквивалентом Na_2CO_3 в этой реакции является молекула Na_2CO_3 :

$$\mathcal{E}(Na_2CO_3) = 1 \cdot Na_2CO_3.$$

б) Угольная кислота образуется при соотношении реагентов 1: 2:



К кислотному остатку соли присоединяются два иона водорода. Одному иону водорода эквивалентна половина молекулы Na_2CO_3 и $\mathcal{E}(Na_2CO_3) = \frac{1}{2} \cdot Na_2CO_3$. Тот же результат можно получить по формулам (7) и (8):

$$f_{Na_2CO_3} = \frac{1}{N_{\text{осн.ост.}} \cdot Z_{\text{осн.ост.}}} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2} \quad (13)$$

$$\mathcal{E}(Na_2CO_3) = f_{Na_2CO_3} \cdot Na_2CO_3 = \frac{1}{2} \cdot Na_2CO_3 \quad (14)$$

Ранее под эквивалентом понимали такое количество массовых единиц вещества, которое соединяется или замещает без остатка 1,008 массовых единиц водорода. В соответствии с номенклатурой IUPAC эквивалент – это реальная частица или некоторая доля реальной частицы. Это позволяет по общим правилам ввести понятия моль, количества вещества (число моль), молярной массы, молярного объема эквивалентов.

Если взять $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ реальных или условных частиц, отвечающих эквиваленту, мы получим *моль эквивалентов* (аналогично молю атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.).

Молярная масса эквивалентов $M(f_A \cdot A)$ или $M_{\text{эkv}}(A)$ вещества A (прежнее название – эквивалентная масса вещества A) есть масса одного моля эквивалентов. Она равна произведению фактора эквивалентности f_A на молярную массу $M(A)$ этого вещества:

$$M_{\text{экв}}(A) = M(f_A \cdot A) = f_A \cdot M(A), \text{ г/моль}$$

Используя уравнения (3), (5), (7), (9) и (11), можно записать:
для простого вещества:

$$M_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (15)$$

для кислоты:

$$M_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{основность}} \quad (16)$$

для основания:

$$M_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{кислотность}} \quad (17)$$

для соли:

$$M_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N_{\text{осн.ост.}} \cdot Z_{\text{осн.ост.}}} = \frac{M(A)}{N_{\text{кисл.ост.}} \cdot Z_{\text{кисл.ост.}}} \quad (18)$$

для оксида:

$$M_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N(O) \cdot 2} = \frac{M(A)}{N(\text{Э}) \cdot Z(\text{Э})} \quad (19)$$

Например, молярные массы эквивалентов серной кислоты H_2SO_4 в зависимости от значений, которые принимают факторы эквивалентности в конкретной реакции, могут быть:

$$\text{а) } M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль};$$

$$\text{б) } M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} \cdot 98 = 98 \text{ г/моль}.$$

Аналогично находят молярный объем эквивалентов $V_m(f_A \cdot A)$ или $V_{\text{экв}}(A)$ (прежнее название – эквивалентный объем):

$$V_{\text{экв}}(A) = f_A \cdot V_m(A),$$

где $V_m(A) = 22,4$ л/моль – молярный объем для газообразных веществ при нормальных условиях.

Количество вещества эквивалентов (число молей эквивалентов) $n_{\text{экв}}(A)$ можно вычислить, зная массу вещества $m(A)$ и молярную массу $M_{\text{экв}}(A)$ эквивалента:

$$n_{\text{экв}}(A) = \frac{m(A)}{f_A \cdot M(A)}, \text{ моль} \quad (16)$$

Число молей эквивалентов газообразного вещества можно вычислить через объем $V(A)$ газа и молярный объем эквивалента $V_{\text{экв}}(A)$:

$$n_{\text{экв}}(A) = \frac{V(A)}{f_A \cdot V_m(A)}, \text{ моль} \quad (17)$$

Пример 5. Рассчитайте количество вещества эквивалентов: а) в 10 г H_2 ; б) в 44,8 л (н.у.) H_2 .

Решение. По формулам (16) и (17), вычислим:

$$\text{а) } n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{f_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2)} = \frac{10}{\frac{1}{2} \cdot 2} = 10 \text{ моль};$$

$$\text{б) } n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{f_{\text{H}_2} \cdot V_m} = \frac{44,8}{\frac{1}{2} \cdot 22,4} = 4 \text{ моль}.$$

Понятие эквивалента имеет важное значение в связи с фундаментальной ролью в химии закона эквивалентов: числа эквивалентов всех веществ, участвующих в данной реакции, одинаковы.

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ математическое выражения закона эквивалентов имеет вид:

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{A}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{B}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{C}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{D})$$

Подставляя вместо $n_{\text{ЭКВ}}$ выражение для количества вещества через массу или объем, получаем еще два выражения для закона эквивалентов:

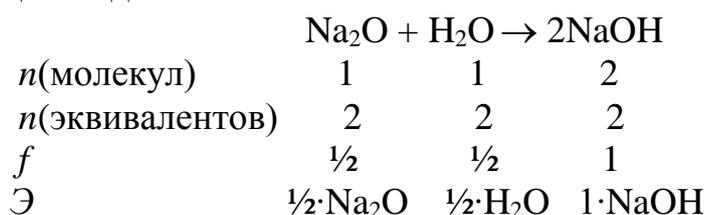
$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{A})}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{B})} \quad \text{и} \quad \frac{m(\text{A})}{V_0(\text{B})} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{A})}{V_{\text{ЭКВ}}(\text{B})} \quad (18)$$

Первое из этих уравнений позволяет дать такую формулировку: массы веществ, участвующих в данной реакции, соотносятся как молярные массы их эквивалентов.

Пример 6. Определите факторы эквивалентности и эквиваленты всех веществ, участвующих в реакции

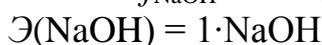


Решение. При решении такой задачи удобно записывать все значения в следующем виде:



В первой строке указываем количество молекул, участвующих в реакции. Эти количества равняются стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Во второй строке записываем числа эквивалентов веществ. Однокислотное основание NaOH имеет постоянный эквивалент во всех реакциях. Его фактор эквивалентности $f_{\text{NaOH}} = 1$ и эквивалент



записываем в третьей и четвертой строках. Поскольку в этой реакции участвуют две молекулы NaOH, а эквивалентом является одна молекула, то в реакции принимают участие два эквивалента NaOH. Эту цифру записываем во второй строке.

Другие вещества, например вода, в разных реакциях имеют неодинаковый эквивалент. По закону эквивалентов числа эквивалентов всех веществ одинаковы и в данной реакции равняются двум.

Для нахождения факторов эквивалентности и эквивалентов Na_2O и H_2O обратим внимание на то, что в реакции принимают участие по одной молекуле и по два эквивалента каждого из этих веществ, следовательно эквивалентом есть половина их молекулы, а $f = 1/2$.

Пример 7. Металл массой 98,1 г при взаимодействии с кислотой вытесняет 33,6 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите молярную массу эквивалентов металла.

Решение. По закону эквивалентов:

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2)$$

или после подставления выражений числа молей через массу и объем

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})} = \frac{V_{\text{O}}(\text{H}_2)}{V_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2)},$$

откуда:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot V_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2)}{V_{\text{O}}(\text{H}_2)} = \frac{98,1 \cdot 1/2 \cdot 22,4}{33,6} = 32,7 \text{ г/моль}$$

Из закона эквивалентов следует, что *молярная масса эквивалентов сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов входящих в него частей.*

Для оксидов:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{элемента}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) \quad (19)$$

или

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{элемента}) + 8$$

Для кислот:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислоты}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислотного остатка}) \quad (20)$$

или

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислоты}) = 1 + M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислотного остатка}),$$

Для оснований:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{основного остатка}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{OH}^-) \quad (21)$$

Так как $M_{\text{ЭКВ}}(\text{OH}^-) = 17 \text{ г/моль}$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{основного остатка}) + 17$$

Для солей

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{осн.остатка}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{кисл.остатка}) \quad (22)$$

Пример 8. Рассчитать возможные значения молярной массы эквивалентов гидроксида алюминия.

Решение. Согласно формуле (21)

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{осн.остатка}) + 17$$

Гидроксид алюминия в разных реакциях образует основные остатки: а) $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, б) AlOH^{2+} и в) Al^{3+} . Им соответствуют такие значения молярных масс эквивалентов:

$$\text{а) } M_{\text{экв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = M_{\text{экв}}(\text{Al}(\text{OH})_2^+) + 17 = \frac{(27 + 2 \cdot 17)}{1} + 17 = 78 \text{ г/моль};$$

$$\text{б) } M_{\text{экв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = M_{\text{экв}}(\text{AlOH}^{2+}) + 17 = \frac{(27 + 1 \cdot 17)}{2} + 17 = 39 \text{ г/моль};$$

$$\text{в) } M_{\text{экв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = M_{\text{экв}}(\text{Al}^{3+}) + 17 = \frac{27}{3} + 17 = 26 \text{ г/моль}.$$

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Запишите формулу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях образования: а) CaHPO_4 ; б) AlPO_4 ; в) NaH_2PO_4 .

2. Рассчитайте возможные значения молярных масс эквивалентов следующих веществ по их формулам: H_2SeO_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NaHSiO_3 , CoOHCl , K_2SO_3 .

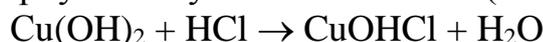
Ответ: 145 и 72,5 г/моль; 93 и 46,5 г/моль;
100 г/моль; 111,5 г/моль; 158 и 79 г/моль.

3. Вычислите молярную массу эквивалентов H_2S для реакции:



Ответ: 34 г/моль.

4. Вычислите молярную массу эквивалентов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ для реакции:

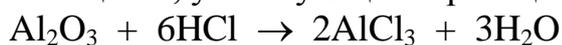


Ответ: 98 г/моль.

5. Одинаковое ли количество молярных масс эквивалентов и молярных объемов эквивалентов содержится соответственно: а) в 230 г натрия и 200 г кальция; б) в 33,6 л водорода и в 28 л кислорода?

Ответ: а) да, по 10 молярных масс эквивалентов;
б) нет, 3 и 5 молярных объемов эквивалентов соответственно.

6. Определите факторы эквивалентности, эквиваленты и молярные массы эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции:



Ответ: $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 17 г/моль; $1; 1 \cdot \text{HCl}$; 36,5 г/моль;

$\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3} \cdot \text{AlCl}_3$, 44,5 г/моль; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 9 г/моль.

7. Медь образует два оксида, в одном из которых массовая доля меди 88,9%, а во втором – 80%. Определите молярные массы эквивалентов меди в обоих оксидах.

Ответ: 64 г/моль, 32 г/моль.

8. Для растворения 8,4 г металла нужно 7,35 г серной кислоты, при этом реакция протекает с полным вытеснением водорода из серной кислоты. Определите молярную массу эквивалентов металла и объем выделяющегося водорода. *Ответ:* 56 г/моль; 1,68 л.

9. 2,6 г гидроксида металла обработали серной кислотой и получили 5,7 г сульфата. Определите молярную массу эквивалентов металла.

Ответ: 9 г/моль.

10. 0,35 г двухвалентного металла вытеснили из кислоты 209 мл водорода, собранного при 20°C и давлении 102,3 кПа. Определите молярную массу эквивалентов и молярную массу металла. Какой это металл? *Ответ:* 20 г/моль, 40 г/моль, Са.

4. СТРОЕНИЕ АТОМА

Согласно современным представлениям атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами. Электроны удерживаются вокруг ядра силами электрического притяжения. В ядре силы ядерного взаимодействия удерживают вместе протоны, каждый из которых несет один положительный элементарный заряд, и электрически нейтральные нейтроны. Заряд ядра равен (в единицах элементарного заряда) числу протонов в ядре и, соответственно, числу электронов в электронейтральном атоме. Эта величина определяет порядковый номер элемента в периодической системе и его химическую индивидуальность.

Полезно знать взаимосвязь основных физических характеристик – масс m и зарядов q составляющих атом частиц с другими химическими константами:

$$m_p \approx m_n \approx \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

$$m_e = \frac{1}{1840} \cdot m_p = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг.}$$

$$|q_e| = |q_p| = \frac{F}{N_A} = \frac{96500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Здесь: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро; $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея (заряд одного моля элементарных зарядов, например, электронов или протонов).

Размер атома по порядку величины равен 1 \AA (одному ангстрему). $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$. Размер ядра примерно в 10^5 раз меньше размера атома, однако в нем сосредоточено свыше 99,95 % всей массы атома.

Состояние электрона в атоме подчиняется законам квантовой механики и полностью определяется его волновой функцией ψ . Для квантовомеханической частицы нельзя одновременно точно указать

значения координат в пространстве и скорости, для нее теряет смысл понятие траектории движения. Наглядно (хотя и не точно, условно) электрон в атоме можно представить как электронное облако, занимающее некоторый объем пространства вокруг ядра.

Состояния электрона в атоме, как и любой частицы, занимающей ограниченную часть пространства, квантованы. Это означает, что такие динамические параметры как энергия, импульс, момент импульса могут изменяться не непрерывно, а небольшими порциями, скачками. Они принимают не непрерывный, а дискретный ряд численных значений. Поэтому различные состояния электрона в атоме можно перенумеровать и охарактеризовать определенными значениями *квантовых чисел* n , l , m_l и m_s .

Особое внимание следует уделить физическому смыслу и возможным значениям квантовых чисел (табл.1).

Таблица 1

Основные свойства квантовых чисел электрона в атоме

Квантовое число	Возможное значение	Число возможных значений	Физический смысл (что определяет квантовое число)
Главное n	1, 2, 3, 4. $K, L, M, N..$	∞	Энергия электрона на данном уровне. Среднее расстояние электрона от атомного ядра (размер электронного облака). Порядковый номер энергетического уровня (электронной оболочки, электронного слоя).
Орбитальное (побочное) l	0,1,2,3...(n-1) $s, p, d, f..$	N	Орбитальный момент импульса и магнитный момент электрона. Энергия электрона на подуровне данного уровня многоэлектронного атома. Форма орбитали. Энергетический подуровень.
Магнитное m_l	$-l...0...+l$	$(2l + 1)$	Проекция орбитального момента на выбранное направление. Пространственная ориентация орбитали (электронного облака).
Спиновое m_s	$+1/2$ и $-1/2$	2	Собственный момент импульса и магнитный момент электрона (один из двух возможных способов "вращения" электрона).

Каждое разрешенное *состояние* электрона в атоме характеризуется определенным набором всех четырех квантовых чисел.

Значение главного квантового числа n определяет *энергетический уровень*. Совокупность электронов, характеризующихся одним и тем же значением n , называют *электронной оболочкой* или *электронным слоем*.

Допустимые наборы первых двух квантовых чисел n и l определяют *подуровень* данного уровня. При указании подуровня приводят численное значение n и буквенное обозначение l . Например, $5s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т.д.

На графических схемах каждая орбиталь обозначается условно так: \square (квантовая ячейка). Атомные орбитали подуровня располагаются рядом по горизонтали. Этим подчеркивают, что в отсутствие внешних электрических и магнитных полей энергия таких орбиталей одинакова.

Например: $3d$ $\square\square\square\square\square$.

Допустимые наборы первых трех квантовых чисел n , l и m_l определяют *атомную орбиталь* электрона. Они характеризуют соответственно размер, форму и пространственную ориентацию орбитали.

Запомните буквенные обозначения подуровней. Атомные орбитали на подуровнях, которым отвечают значения $l = 0, 1, 2, 3$, также называются соответственно s -, p -, d - и f - орбиталями.

Пример 1. Какие из приведенных обозначений подуровней не соответствуют возможным состояниям электрона в атоме и почему: а) $6s$; б) $3d$; в) $3f$; г) $1942p$; д) $2d$; е) $1p$?

Решение. В обозначении подуровня цифра указывает значение главного квантового числа n , а букве соответствует определенное значение орбитального квантового числа l . Нужно учесть, что возможные значения l определяются заданным значением n : они не могут быть больше, чем $(n-1)$. Поэтому обозначения подуровней $3f$ ($n = 3, l = 3$), $2d$ ($n = 2, l = 2$) и $1p$ ($n = 1, l = 1$) не соответствуют возможным состояниям электрона в атоме. Подуровень $1942p$ ($n = 1942, l = 1$) существует. В реальных атомах орбитали уровня с таким высоким значением n свободны в основном состоянии, но, в принципе, могут быть заполнены при возбуждении атома.

Пример 2. Сколько различных ориентаций имеют d -орбитали?

Решение. Ориентация орбиталей определяется значением магнитного квантового числа m_l , а число различных значений m_l зависит от величины l и равно $(2l+1)$. Для d -орбиталей $l = 2$ и возможны такие значения m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$; всего их $(2 \cdot 2 + 1) = 5$. Следовательно, d -орбитали имеют 5 различных пространственных ориентаций.

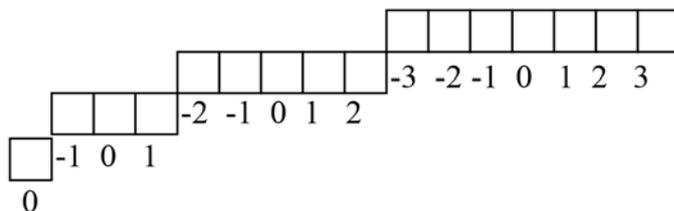
Пример 3. Составьте графическую схему орбиталей четвертого уровня. Сколько всего орбиталей содержит этот уровень?

Решение. Энергетический уровень включает в себя все подуровни и все орбитали, для которых значение главного квантового числа совпадает с порядковым номером уровня: $n = 4$. При $n = 4$ возможны следующие значения орбитального числа: $l = 0, 1, 2$ и 3 , т.е. все целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Соответственно этому четвертый уровень включает s -, p -, d - и f - подуровни. Квантовые ячейки, изображающие на схеме орбитали одного подуровня, располагаем по горизонтали. Ряды ячеек для

разных подуровней располагают снизу вверх в направлении увеличения энергии – в направлении увеличения l . Число орбиталей, ячеек на подуровне, равно числу возможных значений m_l , т.е. равно $(2l+1)$ или 1 на s -, 3 на p -, 5 на d - и 7 на f -подуровне. Значения m_l можно записать под каждой из ячеек, условно полагая, что они увеличиваются слева направо.

Суммарное число орбиталей на 4-ом уровне составляет $N = n^2$

$$N = 1 + 3 + 5 + 7 = 16 = 4^2$$



Порядок заполнения орбиталей многоэлектронных атомов регулируется двумя основными принципами: принципом Паули и принципом наименьшей энергии.

По принципу Паули в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Отсюда следует, что допускаются лишь следующие четыре возможности заполнения каждой отдельной орбитали: \square (свободная орбиталь), \uparrow , \downarrow (орбитали, занятые одним электроном с различной ориентацией спина) и $\uparrow\downarrow$ (орбиталь, занятая парой электронов с противоположными спинами). На схемах электроны показываются стрелками, различая две возможные ориентации их спинов: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Отсюда можно последовательно определить электронную емкость (максимально возможное число электронов) уровней и подуровней (табл.2).

Таблица 2.

Электронная емкость энергетических уровней и подуровней

Уровень	n	l	Подуровень	m_l	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
					В подуровне $(2l+1)$	В уровне (n^2)	В подуровне $2 \cdot (2l+1)$	В уровне $(2n^2)$
К	1	0	s	0	1	1	2	2
L	2	0	s	0	1	4	2	8
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
M	3	0	s	0	1	9	2	18
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
N	4	0	s	0	1	16	2	32
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

По принципу наименьшей энергии электроны в невозбужденных (т.е. устойчивых) состояниях занимают те свободные орбитали, на которых

их энергия наименьшая. В многоэлектронных атомах порядок возрастания энергии и, следовательно, порядок последовательного заполнения электронами различных уровней и подуровней определяется *правилами Клечковского*, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, энергия атомных орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы ($n + l$), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного увеличения главного квантового числа n .

Каждый период начинается с заполнения s -подуровня внешнего электронного уровня и завершается заполнением его p -подуровня. Исключением является первый период, в котором заполняется только подуровень $1s$.

Порядок заполнения электронами орбиталей одного и того же подуровня (при постоянных значениях n и l) определяется *правилом максимального суммарного спина Хунда*. По этому правилу свободные орбитали подуровня заполняются электронами сначала по одному и при одинаковой ориентации их спинов (табл.3).

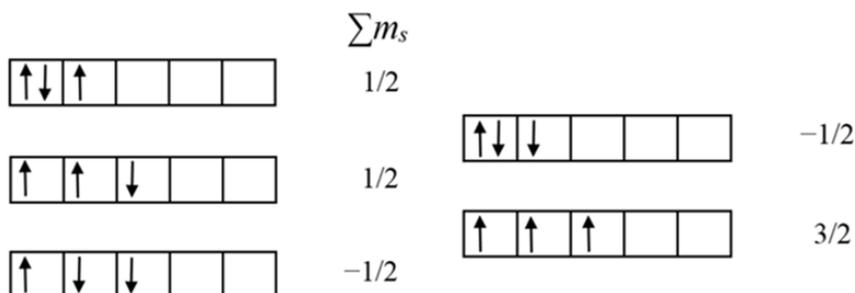
Таблица 3

Заполнение подуровней по периодам периодической системы

Периоды	Короткие			Длинные			
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Заполняемые подуровни (валентная оболочка)	$1s$	$2s2p$	$3s3p$	$4s3d4p$	$5s4d5p$	$6s4f5d6p$	$7s5f6d$

Пример 4. Распределите по орбиталям d -подуровня: а) 3, б) 5, в) 6, г) 8 электронов.

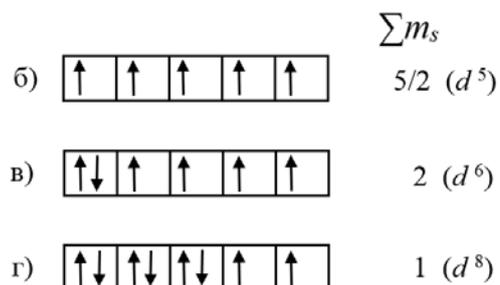
Решение. а) По принципу Паули возможны следующие конфигурации при распределении трех электронов по 5 орбиталям d -подуровня:



Однако по правилу Хунда устойчивым является лишь одно – последнее из указанных распределений, как обладающее максимальным суммарным спином Σm_s . Конфигурации $\uparrow\uparrow\uparrow$ и $\downarrow\downarrow\downarrow$ считаются эквивалентными, если в пространстве нет какого-либо выделенного направления, например, направления внешнего поля, существенно влияющего на состояние атома. Для единообразия,

условились, что на схемах свободные орбитали сначала заполняют электронами со спином «вверх» и не в произвольной очередности, а слева направо.

Поняв как действует правило Хунда, легко найти и все требуемые распределения:



Электронные структуры атомов изображают с помощью графических схем или электронных формул. В последнем случае записывают обозначение подуровней, а в верхнем индексе – число электронов на орбиталях этих подуровней. Например, Li – $1s^2 2s^1$, C – $1s^2 2s^2 2p^2$, Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$, Cl – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Для элементов с большим порядковым номером такая полная запись оказывается слишком громоздкой. Поэтому обычно пользуются краткими электронными формулами. Они более удобны тем, что отображают конфигурацию только валентной оболочки. Валентная оболочка содержит в себе электроны валентных орбиталей, принимающих участие в образовании химической связи. Сюда входят s - и p -подуровни внешнего уровня, а также d -подуровень предыдущего уровня. В каждом периоде заполняется одна валентная оболочка.

Если вы хорошо запомнили порядок заполнения подуровней по периодам (табл.3), краткие формулы можно записывать учитывая, что общее число электронов на валентной оболочке равняется номеру элемента от начала периода. Это число электронов необходимо последовательно распределить по орбиталям подуровней, заполняющихся в данном периоде. Не забывайте при этом о максимальной емкости подуровней!

Например, для атомов элементов V периода: Rb – $5s^1$ (первый элемент в периоде), Y – $5s^2 4d^1$ (третий элемент от начала периода), Nb – $5s^2 4d^3$ (пятый), Cd – $5s^2 4d^{10}$ (двенадцатый), Sn – $5s^2 4d^{10} 5p^2$ (четырнадцатый) или $5s^2 5p^2$ (полностью заполненный d -подуровень можно не записывать, если за ним следует частично заполненный), Xe – $5s^2 4d^{10} 5p^6$ (восемнадцатый и последний в периоде) или $5s^2 5p^6$.

Иногда в электронных формулах завершённые внутренние уровни помечают символами атомов инертных газов, завершающих предпоследний период. Их оболочки органично входят в структуру атомов

элементов следующих периодов. В частности, для ванадия вместо полной электронной формулы $V - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ можно написать $[Ar]4s^2 3d^3$.

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы разделяют на четыре электронных семейства: s -, p -, d - и f - семейство.

При составлении электронных формул полезно пользоваться обобщенными формулами для электронных семейств (табл.4).

Таблица 4

Электронные семейства элементов

Электронное семейство	Положение в периодической таблице	Краткая электронная формула
s -семейство	главные подгруппы I – II групп и элемент He	ns^{1-2}
p -семейство	главные подгруппы III – VIII групп (за исключением He)	$ns^2 np^{1-6}$
d -семейство	побочные подгруппы I – VIII групп	$ns^2(n-1)d^{1-10}$
f -семейство	побочная подгруппа III группы: лантаноиды и актиноиды	$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$

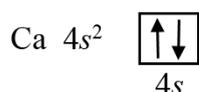
Для составления сокращенной электронной формулы элемента по обобщенной формуле семейства необходимо:

- определить, к какому семейству относится элемент;
- подставить в электронную формулу данного семейства значение n , равное номеру периода, в котором расположен элемент;
- определить количество электронов на заполняемом подуровне, отсчитав от первого элемента семейства в данном периоде, и подставить это количество в формулу.

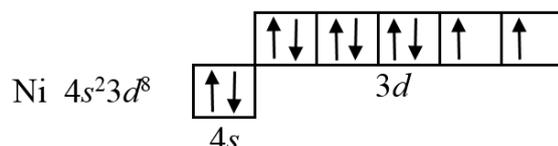
Для наглядности распределение электронов на подуровнях показывают с помощью графических схем валентных орбиталей. Они используются наряду с краткими электронными формулами.

Пример 5. Составьте краткие электронные формулы и графические схемы валентных орбиталей атомов: Ca, Ni, Se, Sm.

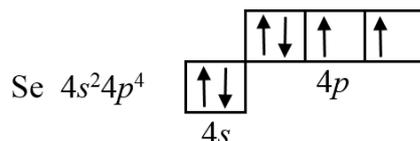
Решение. Ca – второй от начала IV периода элемент s -семейства:



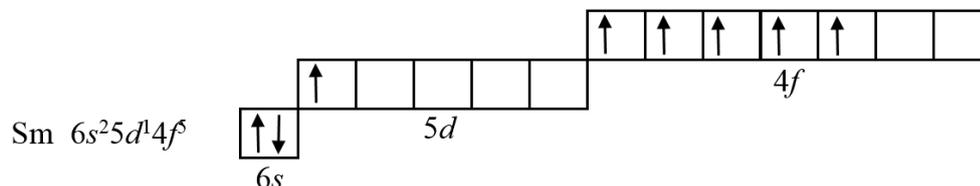
Ni – восьмой, отсчитывая от Sc, d -элемент IV периода:



Se – четвертый, отсчитывая от Ga, p -элемент IV периода:



Sm – пятый от Се в ряду лантаноидов – f -элементов VI периода:



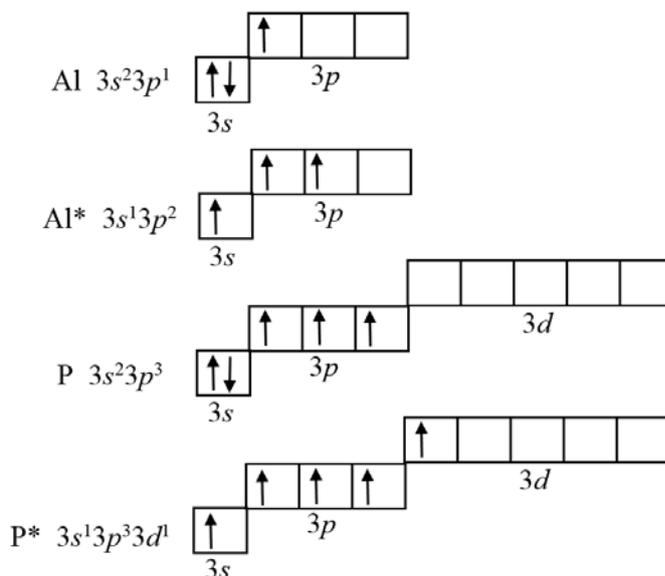
На электронную структуру некоторых атомов влияет симметрия электронного распределения. Например, электронную формулу атома хрома – четвертого, отсчитывая от скандия Sc, в семействе d -элементов IV периода – по изложенным правилам надо было записать так: $4s^2 3d^4$. Однако, реализуется конфигурация с заполненными по одному электрону d -орбиталями, что характеризуется более симметричным распределением электронного заряда (и потому – меньшей энергией): $4s^1 3d^5$. По этой же причине электронная конфигурация меди в основном состоянии не $4s^2 3d^9$, а $4s^1 3d^{10}$. Такая ситуация получила название "провал электрона" (с n на $(n - 1)$ уровень). Более высокой симметрии отвечают полностью или наполовину заполненные подуровни (p^3 и p^6 , d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14}). В атоме палладия Pd с $5s$ -подуровня "проваливаются" оба электрона: $4s^2 4p^6 5s^2 4d^8 \rightarrow 4s^2 4p^6 4d^{10}$. Поэтому палладий – единственный элемент периодической системы, для которого главное квантовое число электронов внешней оболочки не совпадает с номером периода.

Будьте внимательны при работе с элементами d - и f -семейств. Если вам нужна точная электронная формула, сверяйтесь со специальными таблицами электронных конфигураций.

Стоит помнить, что все рассмотренные электронные формулы относятся к атомам, находящимся в стационарном (невозбужденном) состоянии. Однако при определенных условиях при переходе атомов в возбужденное состояние электронные пары могут распариваться, в результате чего количество неспаренных электронов растет. При этом электроны переходят (промотируют) на свободную орбиталь расположенного выше по энергии подуровня *в пределах того же энергетического уровня*.

Пример 6. Составьте электронные формулы и графические схемы атомов алюминия и фосфора в основном и возбужденном состояниях.

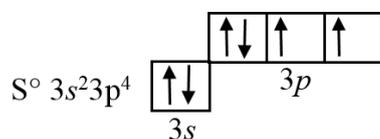
Решение. Составляем электронные формулы и схемы электронной структуры атомов в основном и возбужденном состояниях:



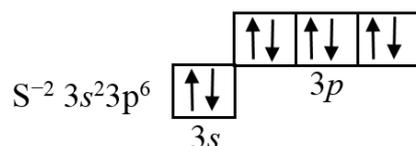
Научившись писать краткие электронные формулы атомов элементов, вы сможете составлять электронные формулы ионов, отвечающих разным степеням окисления элементов. Для этого сначала составляют краткие электронные формулы электронейтральных атомов, а потом добавляют к ней (при образовании анионов) или удаляют (при образовании катионов) соответствующее количество электронов.

Пример 7. Составьте электронные формулы ионов элементов в разных степенях окисления: S^{2-} , S^{+2} , S^{+4} , S^{+6} .

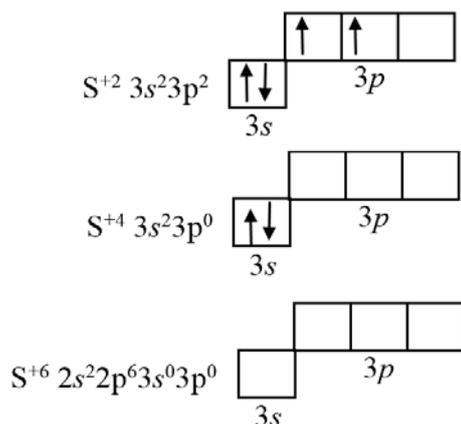
Решение. Составим краткую электронную формулу и графическую схему атома S:



Для получения иона S^{2-} к S° необходимо добавить два электрона:



Чтоб перейти от S° к состояниям S^{+2} , S^{+4} , S^{+6} необходимо удалить из электронейтрального атома серы два, четыре и шесть электронов соответственно.



ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. В атоме какого элемента есть пять электронов, для каждого из которых $n = 3$ и $l = 2$? Чему равны для них значения m_l ? Должны ли они иметь антипараллельные спины?

2. Какой элемент имеет четыре электрона, для каждого из которых $n = 4$ и $l = 1$? Чему равны для них значения m_l ? Сколько электронов имеют антипараллельные спины?

3. Укажите значения квантовых чисел n , l и m_l для валентных электронов в атомах элементов с порядковыми номерами 19, 23, 27, 30, 33 и 36. Для определения значений m_l руководствуйтесь тем, что орбитали каждого подуровня заполняются в порядке увеличения m_l , начиная с его наиболее отрицательного значения.

4. Сколько электронных слоев и какое количество электронов имеет атом с валентной оболочкой: а) $4s^24p^5$; б) $4s^23d^5$; в) $5s^25p^3$?

5. В атоме некоторого элемента есть пять электронных слоев и 6 валентных электронов. Какими квантовыми числами они характеризуются?

6. Какие из приведенных электронных конфигураций невозможны и почему: $3s^23p^5$, $3s^22d^6$, $4s^24p^7$, $2s^32p^3$, $5s^24d^8$, $4s^23d^{12}$, $3s^23p^2$, $5s^23f^{15}$, $6s^24f^5$, $2s^12p^3$, $4s^13d^{10}$, $4s^23d^54p^1$?

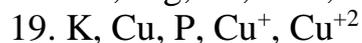
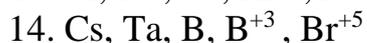
7. Какую из свободных атомных орбиталей (АО) заполнит очередной электрон в соответствии с правилами Клечковского: а) $4d$ - или $5s$ -; б) $5p$ - или $4d$ -; в) $5f$ - или $4d$ -; г) $5p$ - или $6s$ -; д) $5f$ - или $6s$ - ?

8. Для скольких АО сумма $(n + l) = 8$? Заполнены ли такие орбитали в невозбужденных атомах элементов периодической системы? Атомы каких элементов имеют наибольшее значение суммы $(n + l)$?

9. Сколько электронных слоев имеют атомы элементов с порядковыми номерами 8, 10, 18, 35, 39, 56, 80, 86? Сколько из них заполнены полностью и сколько частично? Попробуйте решить эту задачу без помощи таблицы Д.И. Менделеева.

10. Определите суммарный спин валентных электронов в атомах элементов с порядковыми номерами 19, 20, 22, 25, 27, 30, 33, 36. Попробуйте решить эту задачу без помощи таблицы Д.И. Менделеева.

В задачах 11-20 напишите сокращенные электронные формулы и постройте графические схемы валентных орбиталей указанных элементов в разных степенях окисления.



5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодичность изменения свойств химических элементов обусловлена периодической повторяемостью строения внешних, валентных оболочек при последовательном заполнении электронами энергетических уровней и подуровней атома.

Современная периодическая система включает более 110 химических элементов, из которых в природных объектах обнаружены 89, а остальные (все элементы, следующие за U – трансурановые элементы, а также Tc, Pm и At) синтезированы искусственно с помощью ядерных реакций. В наиболее распространенной – короткой форме таблицы Д.И. Менделеева выделяют 7 периодов и 8 групп, включающих известные к настоящему времени элементы. *Периодом называется совокупность расположенных в порядке возрастания порядкового номера элементов, начинающаяся щелочным металлом (водородом в первом периоде) и заканчивающаяся благородным газом.* В атомах элементов одного периода заполняются электронами орбитали одной и той же валентной оболочки.

Количество элементов в периодах закономерно возрастает и, начиная со второго, повторяется попарно: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, ... Элементы больших периодов (начиная с четвертого) подразделяются, кроме того, на два горизонтальных ряда.

Элементы II и III малых периодов (типические элементы) в каждой из восьми групп относятся к главным подгруппам. Элементы больших периодов в каждой группе подразделяются на две подгруппы: *главную (А)* и *побочную (В)*. Все элементы *s*- и *p*-электронных семейств входят в главные подгруппы (А), все элементы *d*-семейства – в побочные подгруппы (В). Элементы *f*-семейств VI периода (лантаноиды) и VII периода (актиноиды) включают в побочную подгруппу IIIB (в клетки La и Ac соответственно), а в развернутом виде размещают в дополнительных рядах.

Особое внимание следует уделить закономерностям взаимосвязи электронной структуры атома с положением элемента в периодической системе (табл.5.1).

Таблица 5.1

Положение элементов в периодической системе
и электронная структура атома

Положение в периодической системе	Физический смысл
1. Порядковый номер элемента Z	Заряд ядра, число протонов в ядре, общее количество электронов в электронейтральном атоме
2. Номер периода	Главное квантовое число n электронов внешней оболочки, количество энергетических уровней атома
3. Номер группы $N_{гр}$	Общее число валентных электронов
4. Подгруппы: а) главные (А) б) побочные (В)	Все <i>s</i> - и <i>p</i> -элементы Все <i>d</i> - и <i>f</i> -элементы

Пример 1. Определите положение в периодической системе элемента, сокращенная электронная формула которого имеет вид: $4s^23d^3$.

Решение. Элемент находится в IV периоде, потому что максимальное значение главного квантового числа равняется четырем.

По последнему заполняемому подуровню элемент относится к *d*-семейству, он находится в побочной подгруппе.

По общему количеству валентных электронов ($2 + 3$) элемент расположен в пятой группе.

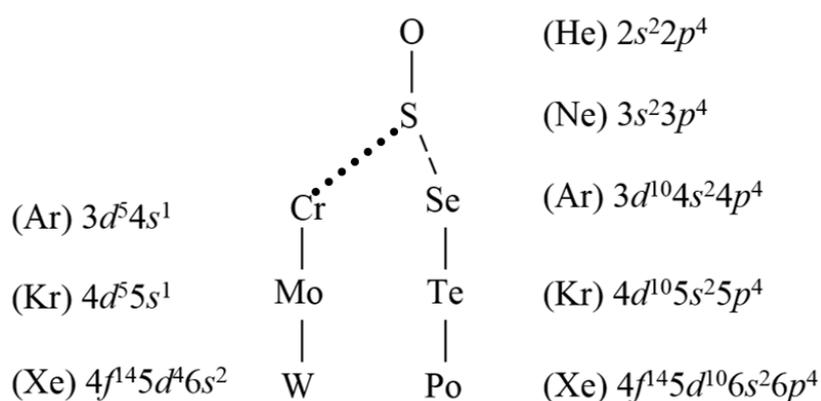
Зная положение элемента в периодической таблице, находим, что это ванадий V.

Периодичность электронных конфигураций атомов предопределяет периодичность свойств химических элементов и приводит к появлению аналогов в системе элементов.

В группах периодической системы объединены элементы с одинаковым общим количеством валентных электронов. Элементы одной и той же подгруппы проявляют еще более глубокое, по сравнению с группой, сходство химических свойств, т.к. они обладают не только одинаковым количеством, но и одинаковым типом валентных орбиталей и, тем самым, являются *электронными аналогами*. Различают *полные* (подобное электронное строение во всех степенях окисления) и *неполные* (подобная электронная структура лишь в некоторых, а не во всех степенях окисления) *электронные аналоги*.

Пример 2. Укажите полные и неполные электронные аналоги среди элементов VI группы и объясните их распределение по подгруппам.

Решение. Разместим элементы VI группы как в таблице Д.И. Менделеева и запишем их сокращенные электронные формулы



Общее число валентных электронов у атомов каждого из рассматриваемых элементов равно шести ($2+4$ или $1+5$), что и объясняет их объединение в VI группе периодической системы. Из электронных формул видно, что все эти элементы следует разбить на три группы полных электронных аналогов: а) типические элементы малых периодов O и S с общей формулой (IN) ns^2np^4 , где (IN) – символ электронных оболочек инертных газов, завершающих предыдущий период; б) другие элементы

главной подгруппы Se-Te-Po, $(IN)(n-1)d^{10}ns^2np^4$; в) элементы побочной подгруппы Cr-Mo-W, $(IN)(n-1)d^4ns^2$ или при «провале электрона»: $(IN)(n-1)d^5ns^1$. У полония и вольфрама в отличие от остальных элементов появляется внутренний завершённый $(n-2)f^4$ подуровень, но он располагается более глубоко и потому не нарушает общий характер подобия валентных оболочек. Атомы элементов в каждой из трех выделенных групп имеют подобную структуру внешних валентных орбиталей во всех возможных степенях окисления от низшей НСО до высшей ВСО.

В группах аналогов а) и б): O, S, Se, Te и Po структуры валентных оболочек подобны во всех степенях окисления, кроме высшей. В последнем случае после удаления всех шести валентных электронов у O и S остается устойчивый электронный остов благородного газа, а у Se, Te и Po такой остов дополнен полностью заполненным $(n-1)d^{10}$ (а у Po также $(n-2)f^4$) подуровнем. С другой стороны, электронная структура валентных орбиталей атомов Cr, Mo и W отличается от структуры типических элементов O и S во всех степенях окисления, но подобна для ВСО (остов благородного газа). На этом основании O, S, Se, Te и Po объединяют в одну главную подгруппу VIA, а Cr, Mo и W – в другую, побочную подгруппу VIB.

На приведенной выше схеме сплошные линии связывают полные электронные аналоги, пунктирная – неполные аналоги в одной подгруппе (различающиеся только в ВСО), точки – неполные аналоги в разных подгруппах, подобные только в ВСО.

Если свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов, то в такой же зависимости должны находиться и свойства простых и сложных веществ, образованных этими элементами.

При изучении данной темы важно обратить внимание на закономерности изменения следующих характеристик:

- валентные состояния (степени окисления) элементов;
- атомные и ионные радиусы, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательность;
- металлические и неметаллические свойства;
- кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов.

Валентность и степень окисления (СО) элемента – одно из самых важных химических свойств. Постоянную (положительную) степень окисления, равную номеру группы, проявляют в соединениях следующие элементы: *s*-элементы подгруппы IA (щелочные) и IIA (в частности, щелочно-земельные Ca, Sr, Ba), *p*-элементы B и Al (IIIA), *d*-элементы подгрупп IIIB и IIIB (кроме Hg), стоящие в самом начале и конце ряда из 10 *d*-элементов в каждом периоде.

Постоянную отрицательную СО = -1 проявляет в соединениях наиболее электроотрицательный из всех элементов – фтор. Все остальные элементы проявляют переменную степень окисления.

Высшая степень окисления (BCO) элементов положительна и совпадает с номером группы, равным общему количеству валентных электронов. Исключения: He, Ne (для них до сих пор не обнаружены химические соединения), O, F, d-элементы в триадах подгруппы VIII (здесь BCO = 8, что равно номеру группы, только у Os и Ru) и в подгруппе меди IB (здесь BCO = +3, т.е. больше номера группы).

Низшая степень окисления (HCO) в соединениях p-элементов IV–VII групп отрицательна и равна $N_{\text{гр}} - 8$ (объясните, почему, приняв во внимание особую устойчивость октетной электронной конфигурации ns^2np^6 и склонность атомов неметаллов притягивать к себе «чужие» электроны).

HCO d-элементов определяется количеством электронов на внешнем подуровне ns и в большинстве случаев равна +2. (Тривиальный случай нулевой степени окисления элемента в простом веществе здесь не учитывается. Имеется в виду HCO элемента в его соединениях).

Обратите внимание, что (за рядом исключений) при движении по горизонтальным рядам таблицы Д.И. Менделеева слева направо разница BCO и HCO и число возможных промежуточных CO возрастают.

Пример 3. Укажите низшую и высшую степени окисления следующих элементов: Na, Cl, Mn и приведите примеры соответствующих соединений.

Решение. а) Na – элемент подгруппы IA (щелочной металл) и как таковой обладает постоянной степенью окисления, равной номеру группы: HCO = BCO = +1. Примеры соединений: Na₂O, NaOH, Na₂SO₄;

б) Cl – p-элемент подгруппы VIIA, активный неметалл. HCO = $N_{\text{гр}} - 8 = 7 - 8 = -1$. BCO = $N_{\text{гр}} = +7$. Примеры соединений Cl в HCO: HCl, CaCl₂. Примеры соединений Cl в BCO: Cl₂O₇, HClO₄, NaClO₄;

в) Mn – d-элемент подгруппы VIII. HCO = +2, BCO = +7. Примеры соединений: MnO, Mn(OH)₂, MnCl₂ (CO = +2); Mn₂O₇, HMnO₄, KMnO₄ (CO = +7).

На фундаментальном уровне всякое химическое превращение сводится к перераспределению электронной плотности между атомами взаимодействующих частиц. Поэтому химические свойства элементов зависят в первую очередь от того, насколько легко или трудно их атомы отдают «свои» или притягивают «чужие» электроны. По этому признаку элементы делят на *металлы* (их атомы легко отдают валентные электроны, проявляя восстановительные свойства) и *неметаллы* (их атомы достаточно легко присоединяют к своей валентной оболочке электроны других атомов, проявляя окислительные свойства).

Количественной мерой этих свойств (металличности-неметалличности, окислительно-восстановительных) атомов являются *энергия ионизации $E_{\text{и}}$, энергия сродства $E_{\text{ср}}$ и электроотрицательность ЭО*. Чем меньше $E_{\text{и}}$, тем сильнее выражены металлические свойства. Чем больше $E_{\text{ср}}$, тем сильнее выражены неметаллические свойства. Чем выше

ЭО, тем слабее металлические и сильнее неметаллические свойства элемента.

Как и любая энергетическая величина, $E_{и}$ и $E_{ср}$ могут быть выражены в расчете либо на одну частицу, что удобнее в атомной физике, либо на один моль вещества, что привычнее в химии. В первом случае единицей измерения чаще всего является *электрон-вольт* (эВ), равный энергии, приобретаемой электроном при прохождении разности потенциалов $\Delta U = 1В$:

$$1\text{эВ} = q_e \cdot \Delta U = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1В = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

При расчете энергии на один моль вещества одному электрон-вольту соответствует

$$(1\text{эВ}) \cdot N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ Дж/моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}$$

что численно совпадает с числом Фарадея F – зарядом одного моля электричества (одного моля элементарных электрических зарядов).

Электроотрицательность может быть выражена в тех же энергетических единицах. Например, по Малликену $\text{ЭО} = (E_{и} + E_{ср})/2$. Однако в химии чаще пользуются относительными шкалами ЭО. Например, в распространенной шкале Л. Полинга принимается, что у лития $\text{ЭО} = 1$, а у фтора $\text{ЭО} = 4$, так что во втором периоде ЭО увеличивается на 0,5 при переходе к каждому последующему элементу.

На величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО наибольшее влияние оказывают три фактора: а) заряд ядра $z_{я}$; б) количество электронов $N_{экр}$, экранирующих ядро и потому снижающих его эффективный (т.е. реально действующий) заряд для рассматриваемого валентного электрона; в) атомный радиус r_a . По закону Кулона: $E_{и} = q_e \cdot z_{эф}/r_a$, где q_e – заряд электрона, $z_{эф} = (z_{я} - N_{экр})$ – эффективный заряд, действующий на данный электрон. Отсюда следует, что величина $E_{и}$ тем больше, чем больше $z_{эф}$ и чем меньше r_a . (Величины $E_{ср}$ и ЭО аналогично зависят от этих факторов).

Основной вклад в величину $N_{экр}$ дают электроны внутренних оболочек атома, а электроны наружной оболочки сравнительно слабо экранируют друг друга. Поэтому при перемещении слева направо по периоду величина $z_{эф}$ растет, т.к. $z_{я}$ растет с возрастанием порядкового номера, а количество электронов на внутренних слоях при этом не изменяется, и величину $N_{экр}$ для оценки можно принять постоянной. Вследствие этого и величина r_a , равная среднему расстоянию от ядра валентных электронов, снижается в том же направлении. Следовательно, величина $E_{и}$ (и аналогично $E_{ср}$ и ЭО) по периоду возрастает слева направо.

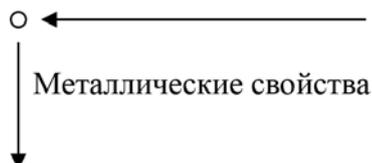
В главных подгруппах сверху вниз величина $z_{эф}$ практически не изменяется ($z_{я}$ растет, но соответственно растет и $N_{экр}$ за счет увеличения числа внутренних электронных оболочек эффективно экранирующих заряд ядра), а радиус атома r_a увеличивается. Следовательно, величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО по главным подгруппам сверху вниз уменьшаются.

Наглядно и удобно для запоминания можно представить характер изменения различных свойств с помощью приводимых ниже условных картинок – пиктограмм. Горизонтальные линии обозначают изменения по

периодам, вертикальные – по главным подгруппам. Стрелки указывают, в каком направлении рассматриваемая величина возрастает.



Зная характер изменения $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО , легко понять и изменения металлических и неметаллических свойств элементов в Периодической системе. Объясните и запомните приведенную ниже пиктограмму



Неметаллические свойства усиливаются в противоположных направлениях.

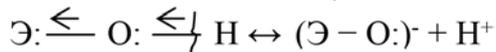
Большинство элементов Периодической системы – металлы. К ним относятся все s -элементы (исключая H и He), все d - и f -элементы, а также меньшая часть p -элементов (та, что лежит левее и ниже диагонали, идущей от В к At). В соответствии с пиктограммой наиболее активный металл находится внизу и слева – это Fr.

К неметаллам относятся p -элементы V–VIII групп (кроме Bi и Sb), а также C, Si (IVA), B (IIIA) и s -элементы I периода H и He. Наиболее активный неметалл находится в правом верхнем углу – F.

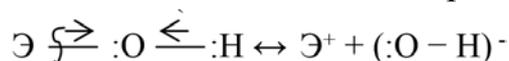
Рассмотрим изменение в Периодической системе кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов. Сравните структурные формулы типичных кислородсодержащей кислоты и основания:



В каждом гидроксиде имеется цепочка $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$. В зависимости от того, в каком месте этой цепочки разрывается связь при диссоциации, различают либо кислоты (диссоциация с отщеплением ионов H^+):



либо основания (диссоциация с отщеплением гидроксид-ионов OH^-):



У амфотерных гидроксидов прочность обеих связей в цепочке $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$ примерно одинакова и диссоциация возможна как по кислотному, так и по основному механизму:



Чем более электроотрицателен центральный атом Э, чем выше заряд и меньше радиус его иона, тем сильнее он смещает к себе валентные

электроны от атома Н по цепочке Э–О–Н (направление этих смещений показаны выше на схемах стрелками) и тем вероятнее кислотный характер диссоциации. Это приводит к следующему изменению кислотно-основных свойств по периодам и главным подгруппам



Проследите, как выполняются эти закономерности, проанализировав содержание табл.5.2.

Таблица 5.2

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Свойства оксидов и гидроксидов		
Основные	Амфотерные	Кислотные
Все <i>s</i> -элементы (кроме H, He и Be); <i>d</i> -элементы в HCO (кроме Zn); все <i>f</i> -элементы	<i>s</i> -элемент Be; <i>p</i> -элементы Al, Ga, In (IIIА), Ge, Sn, Pb (IVА); Zn и многие <i>d</i> -элементы в промежуточных CO = +3, +4	Все неметаллы; <i>d</i> -элементы V-VIII групп в BCO

Усвоив материал этой темы, вы должны научиться давать характеристику основных свойств химического элемента и его соединений по положению элемента в Периодической системе.

Придерживайтесь следующей схемы:

- укажите период, группу, подгруппу, электронное семейство, к которым относится элемент;
- покажите распределение всех электронов атома элемента по уровням, напишите краткую электронную формулу, укажите валентные электроны;
- проанализируйте величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО элемента, сопоставьте их с величинами для соседних элементов по периоду и подгруппе;
- оцените металлические или неметаллические свойства элемента;
- определите BCO и HCO, а также возможные промежуточные степени окисления;
- напишите формулы оксидов и гидроксидов и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.

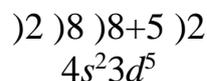
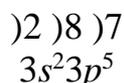
Пример 4. На основании положения в Периодической системе опишите и сравните свойства элементов $_{17}\text{Cl}$ и $_{25}\text{Mn}$. Дополнительная информация: промежуточные CO для Cl: +1, +3, +5, для Mn: +3, +4, +6.

Решение. Рассмотрим свойства каждого из рассматриваемых элементов в соответствии с предложенной схемой.

Хлор Cl
III период, VII группа
главная подгруппа VIIA;
элемент *p*-семейства

Марганец Mn
IV период, VII группа
побочная подгруппа VIIB
элемент *d*-семейства

Распределение электронов по уровням и электронная формула:



В IV периоде Mn стоит значительно левее Br – электронного аналога Cl. В свою очередь Cl в подгруппе стоит выше Br. Следовательно, $\text{ЭО}_{\text{Mn}} \ll \text{ЭО}_{\text{Br}} \ll \text{ЭО}_{\text{Cl}}$, т.е. ЭО хлора (а также $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$) значительно выше, чем у Mn. Так как Cl расположен в правом верхнем углу таблицы, это один из наиболее электроотрицательных элементов. Отсюда определяем:

Cl
Активный неметалл
 $\text{BCO} = N_{\text{гр}} = +7$
(как у *p*-элемента)

$\text{HCO} = N_{\text{гр}} - 8 = 7 - 8 = -1$
(как у *p*-элемента VII группы)

Mn
Металл (как *d*-элемент)
 $\text{BCO} = N_{\text{гр}} = +7$
(как у *d*-элемента с менее чем 6 электронами на подуровне)
 $\text{HCO} = +2$
(как у *d*-элемента)

Записываем формулы оксидов и гидроксидов и анализируем кислотно-основные свойства

Хлор Cl

CO:	-1	+1	+3	+5	+7
Оксид	-	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₃	Cl ₂ O ₅	Cl ₂ O ₇
Гидроксид	-	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄

кислоты (гидроксиды неметаллов)

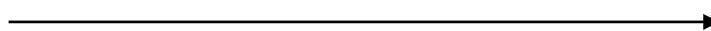


усиление кислотных свойств
(рост заряда и уменьшение радиуса иона)

Марганец Mn

CO:	+2	+3	+4	+6	+7
Оксид	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Гидроксид	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₂	HMnO ₄

основания амфотерный кислоты



усиление кислотных свойств



усиление основных свойств
(снижение заряда и увеличение радиуса иона).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Какой из ионов имеет больший размер: а) Na^+ или Mg^{2+} , б) Mg^{2+} или Ca^{2+} , в) Cl^- или K^+ ? Ответ мотивируйте.

2. Почему водород помещают в I или VII группу Периодической системы? Как обосновать эти варианты?

3. Какие элементы периодической системы могут проявлять фотоэлектрический эффект в видимой части спектра? Какой химический элемент наиболее выгоден для использования в фотоэлементе?

4. Какие из *s*-элементов в виде простых веществ относятся к металлам и неметаллам? Какой из них образует амфотерные оксид и гидроксид?

5. Какие из *p*-элементов в виде простых веществ относятся к металлам и неметаллам? Приведите примеры гидроксидов *p*-элементов, проявляющих кислотные, амфотерные и основные свойства.

6. На примере IV периода покажите и объясните, почему высшая степень окисления *d*-элементов при увеличении их порядкового номера в периоде сначала увеличивается, а потом уменьшается. Какие *d*-элементы имеют постоянную степень окисления?

7. В каких степенях окисления *d*-элементы проявляют наибольшее сходство с *p*-элементами этой же группы? Покажите это на примере элементов VI и VII групп.

8. Бор и кремний имеют близкие величины первых потенциалов ионизации (8,3 и 8,1 эВ соответственно). Кислотные свойства их оксидов и гидроксидов также похожи. Объясните причины этого сходства свойств элементов, расположенных "по диагонали" в Периодической системе.

9. Для каких *d*-элементов число валентных электронов и высшая степень окисления меньше, совпадает или больше номера группы?

10. Оксиды и гидроксиды бериллия и алюминия проявляют амфотерные свойства. Как вы можете объяснить причины такого диагонального сходства свойств этих элементов?

В задачах 11–20 на основании положения в Периодической системе опишите и сравните свойства указанных химических элементов и их соединений: электронные формулы, семейство, степени окисления, металлические и неметаллические свойства, формулы и кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов.

11. Хром и селен.

16. Азот и висмут.

12. Фосфор и ванадий.

17. Калий и медь.

13. Кремний и титан.

18. Бериллий и барий.

14. Кальций и цинк.

19. Натрий и хлор.

15. Углерод и свинец.

20. Магний и сера.

6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь в любой молекуле или веществе зависит от распределения электронной плотности. По характеру этого распределения химические связи подразделяют на ковалентные, ионные и металлические.

Основные положения метода валентных связей (ВС) можно сформулировать так:

а) каждая ковалентная связь образуется парой электронов с антипараллельными спинами;

б) при образовании ковалентной связи валентные орбитали атомов перекрываются таким образом, что между взаимодействующими атомами увеличивается электронная плотность;

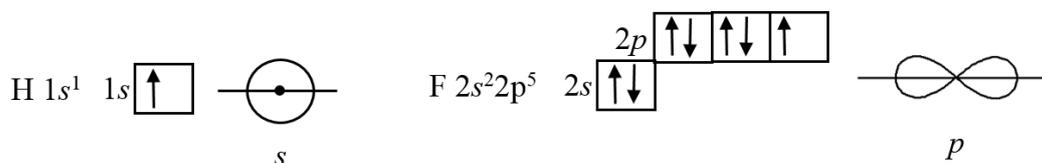
в) направленность ковалентной связи определяется характером перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов.

Основными параметрами связи являются ее энергия, длина и направленность. Мерой прочности химической связи служит энергия связи – энергия, которую нужно затратить для разрушения связи, т.е. разделения химически связанных в молекулу атомов на свободные. В обратном процессе, при образовании связи, эта энергия выделяется. Измеряется она в кДж/моль или в эВ на одну связь. Под длиной связи понимают расстояние между центрами (ядрами) химически связанных атомов в их устойчивых положениях. Длину связи измеряют в нанометрах ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Удобной единицей является также ангстрем Å ($1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ м} = 0,1\text{ нм}$).

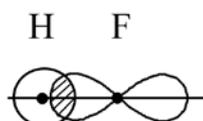
Поскольку электронные орбитали имеют разную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося электронного облака различают сигма- (σ), пи- (π) и дельта- (δ) связи. σ -Связь может образоваться при перекрывании облаков вдоль линии, соединяющей атомы. π -Связь образуется при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей атомы. δ -Связи образуются при перекрывании всех четырех лепестков d -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

Пример 1. Составьте электронную схему образования молекул HF и O_2 . Определите, какие связи, σ -, π - или δ -, образуются в этих молекулах.

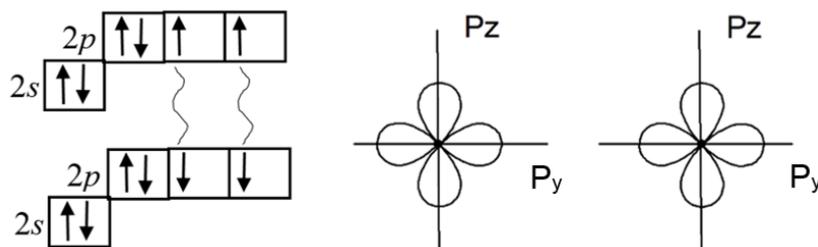
Решение. а) Молекула HF состоит из атомов H и F. Запишем электронные формулы атомов этих элементов и определим, какие электроны являются валентными в каждом из них:



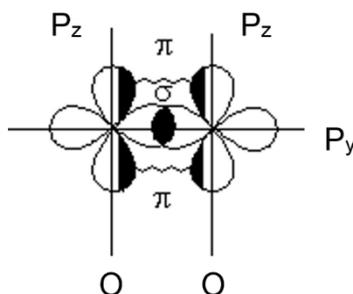
В образовании связи Н – F участвуют неспаренные s -электрон атома водорода и p -электрон атома фтора. Их орбитали перекрываются вдоль линии образования связи и образуют σ -связь:



б) Молекула кислорода состоит из двух атомов. Их электронные конфигурации имеют вид $2s^2 2p^4$



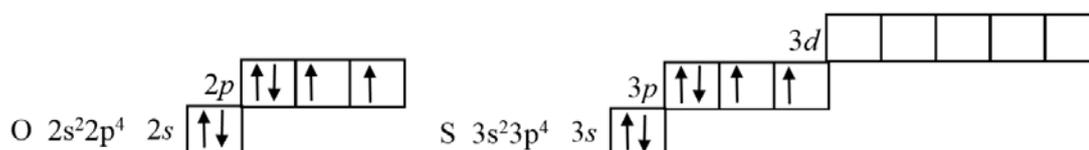
Неспаренными электронами в каждом атоме кислорода являются два p -электрона, поэтому между атомами кислорода возникают не одна, а две связи. Одна пара орбиталей перекрывается вдоль оси связи и образует σ -связь, вторая пара, расположенная перпендикулярно первой, перекрывается с образованием π -связи, как это показано на схеме:



Каждый атом может образовать с другими атомами ограниченное количество связей. Это свойство ковалентной связи называется *насыщаемостью*. В методе ВС число связей (ковалентность, $KВ$) определяется числом неспаренных валентных электронов.

Пример 2. Определите ковалентность кислорода и серы в стационарном и возбужденном состояниях.

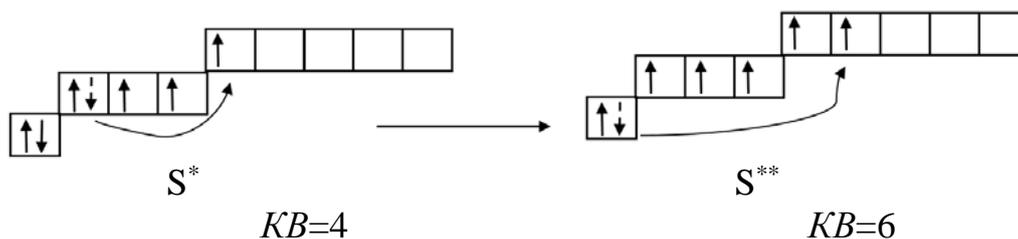
Решение. Запишем электронные формулы атомов кислорода и серы:



В стационарном (невозбужденном) состоянии и атом кислорода, и атом серы имеют по два неспаренных валентных электрона. Следовательно, ковалентность кислорода и серы равняется двум ($KВ = 2$).

В атоме серы 6 валентных электронов расположены на III энергетическом уровне, на котором есть еще и вакантные орбитали d -подуровня (в отличие от атома кислорода). Поэтому при подведении

энергии атом серы переходит в возбужденное состояние: его спаренные электроны распариваются, после чего один из них переходит (промотирует) на свободную орбиталь d -подуровня. В итоге ковалентность возрастает на две единицы:



В зависимости от соотношения относительной электроотрицательности (ЭО) атомов, образующих связь, различают полярные и неполярные ковалентные связи. Если связь образована атомами с одинаковой ЭО , общие электронные пары будут принадлежать обоим атомам в одинаковой мере и образованная связь будет неполярной. Например, в гомоядерных (образованных одинаковыми атомами) молекулах H_2 , O_2 , N_2 :



При образовании связи между атомами с разными ЭО общая электронная пара смещается в сторону атома более электроотрицательного элемента и связь становится полярной. На более электроотрицательном атоме возникает некоторый избыток отрицательного заряда (δ^-), а на менее электроотрицательном – его недостаток (δ^+). Такая двухатомная молекула представляет собой диполь:



Расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется длиной диполя l . Количественной мерой полярности связи служит дипольный момент μ , равный произведению длины диполя l на его электрический заряд q , то есть $\mu = l \cdot q$. Единица измерения дипольного момента связей и молекул – дебай, обозначается D ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Количественно о полярности связи можно судить также по разности электроотрицательности атомов ($\Delta\text{ЭО}$). Чем она больше, тем полярность связи выше.

Пример 3. Как изменяется полярность связи в ряду: HF , HCl , HBr , HI ?

Решение. Оценим полярность связи в каждой молекуле, вычислив разность электроотрицательности атомов, образующих связь, :

	$\text{H} - \text{F}$	$\text{H} - \text{Cl}$	$\text{H} - \text{Br}$	$\text{H} - \text{I}$
ЭО	2,1	4,0	2,1	3,0
$\Delta\text{ЭО}$	1,9	0,9	0,8	0,5

Разность ЭО в ряду уменьшается, следовательно, полярность связи в ряду HF , HCl , HBr , HI также уменьшается.

Полный переход общей электронной пары к более электроотрицательному элементу приводит к образованию ионной связи. Ионная связь образуется тогда, когда атомы, принимающие участие в образовании химической связи, сильно отличаются электроотрицательностью. Например, Na и F образуют NaF – соединение с ионной связью.

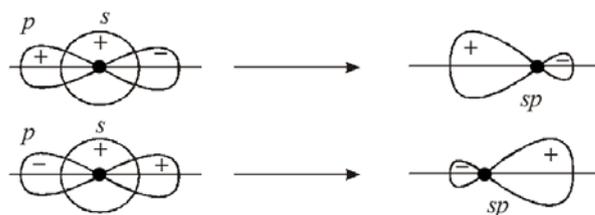
Во многих случаях атомы образуют связи за счет валентных электронов разных подуровней, например, s - и p -электронов. Несмотря на различие форм и энергий исходных АО, образовавшиеся связи могут оказаться равноценными и симметричными. Эти факты объясняются представлениями о *гибридизации* валентных орбиталей, согласно которым исходные АО разной симметрии «смешиваются» и образуют новые симметричные орбитали одинаковые по форме и энергии. Такие орбитали называют *гибридными АО*, процесс их образования – гибридной. Число гибридных АО равно числу исходных, они располагаются в пространстве максимально симметрично. Гибридизация требует затрат энергии, которые затем компенсируются за счет большей энергии химических связей, образованных гибридными АО.

Пример 4. Определите тип гибридной и геометрию молекул $MgCl_2$, $AlCl_3$, и SiH_4 .

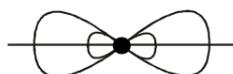
Решение. а) Рассмотрим электронную структуру атомов Mg и Cl. В стационарном состоянии в атоме магния нет неспаренных валентных электронов, поэтому образование общей пары электронов с другими атомами невозможно. В возбужденном состоянии один из электронов промотирует на свободную p -орбиталь и в атоме магния появляются два неспаренных электрона – на s - и p -орбиталях:



Разные по форме и энергии s - и p -орбитали гибридируются и образуют две sp -гибридные орбитали, расположенные под углом 180° друг к другу:

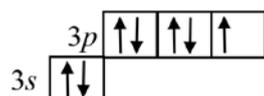


или:



Такой тип гибридной называется sp -гибридизацией.

В атоме хлора неспаренный электрон находится на p -орбитали ($Cl\ 3s^2\ 3p^5$):



Следовательно, ковалентные связи в молекуле MgCl_2 образуются перекрыванием sp -гибридных орбиталей атома магния с двумя p -орбиталями двух атомов хлора:

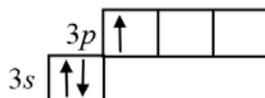


или

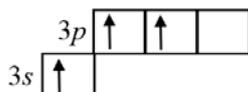


Связи располагаются под углом 180° , молекула MgCl_2 имеет линейную форму.

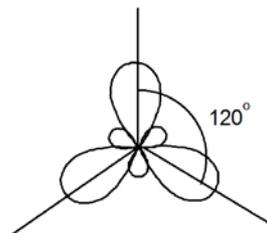
б) Электронная структура валентной оболочки атома алюминия имеет вид: $3s^2 3p^1$:



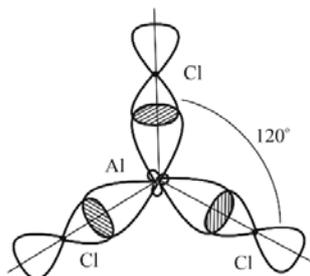
В стационарном состоянии атом алюминия имеет один неспаренный электрон и может образовать по обменному механизму только одну химическую связь. При переходе атома алюминия в возбуждённое состояние его ковалентность может увеличиться до трех: $\text{Al}^* 3s^1 3p^2$



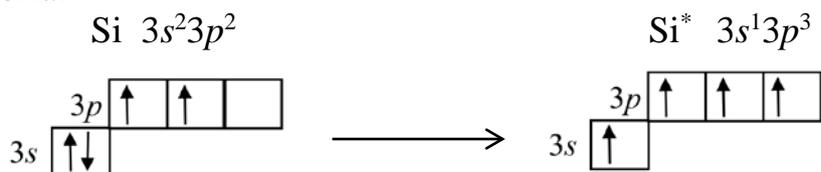
Комбинация одной s - и двух p -орбиталей атома алюминия приводит к образованию трех sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом 120° :



Такой тип гибридизации называется sp^2 -гибридизацией. При образовании молекулы AlCl_3 три sp^2 -гибридные орбитали атома алюминия перекрываются с тремя p -орбиталями трех атомов хлора. Молекула AlCl_3 имеет форму плоского равностороннего треугольника с валентными углами 120°

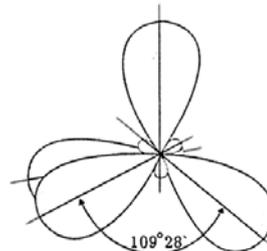
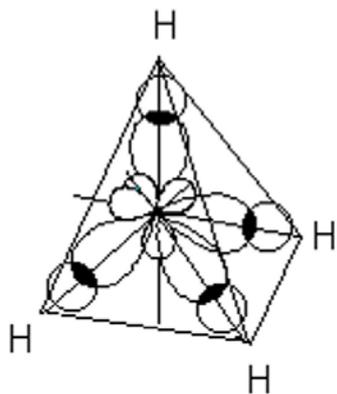


в) Ковалентность кремния Si, равная 4, реализуется в возбужденном состоянии атома:



Комбинация одной s - и трех p -орбиталей приводит к sp^3 -гибридизации, при которой четыре гибридных орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом $109^\circ 28'$, образуя тетраэдр.

Ковалентные связи в молекуле SiH_4 образуются путем перекрывания четырех sp^3 -гибридных орбиталей атома кремния с четырьмя s -орбиталями четырех атомов водорода ($1s^1$). Образующаяся молекула SiH_4 имеет тетраэдрическую форму.



Наиболее распространенные типы гибридизаций и пространственные структуры молекул приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Гибридизация и пространственные структуры молекул

Тип гибридизации	Пространственная ориентация электронных пар	Структура и состав соединений	Примеры соединений
sp	линейная	линейная AX_2	BeCl_2 , CO_2
sp^2	треугольная	плоская тригональная AX_3 , угловая изогнутая AX_2	SO_3 , BF_3 , CO_3^{2-} SO_2 , O_3 , SnCl_2
sp^3	тетраэдрическая	тетраэдр AX_4 тригональная пирамида AX_3 угловая изогнутая AX_2	CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-} NH_3 , PF_3 , SO_3^{2-} H_2O , H_2S , OF_2
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	тригональная бипирамида AX_5 неправильный тетраэдр AX_4 Т-подобная AX_3 линейная AX_2	PCl_5 , PF_5 , AsF_5 SF_4 , TeCl_4 ClF_3 XeF_2 , ICl_2^-
sp^3d^2	октаэдрическая	октаэдр AX_6 квадратная пирамида AX_5 плоский квадрат AX_4	SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} IF_5 , SbF_5^{2-} XeF_4 , ICl_4^-
sp^3d^3	пентагонально-бипирамидальная	пентагональная бипирамида AX_7 неправильный октаэдр AX_6	IF_7 XeF_6

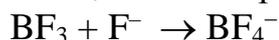
Возможен и другой механизм образования ковалентной связи, а именно, при взаимодействии частиц, одна из которых имеет не поделённую пару электронов (A:), другая – свободную орбиталь (\square B):



Частица, которая предоставляет для связи электронную пару, называется донором. Частица со свободной орбиталью, принимающая электронную пару, называется акцептором. Механизм образования ковалентной связи таким способом называется донорно-акцепторным.

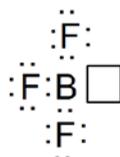
Пример 5. Описать с позиций метода ВС образование иона тетрафторбората BF_4^- .

Решение. Образование иона BF_4^- можно представить так:

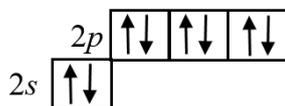


Молекула BF_3 образуется аналогично молекуле AlCl_3 , рассмотренной в примере 4б.

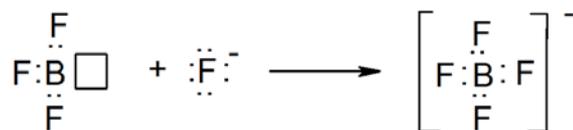
В образовании молекулы BF_3 принимают участие 3 электрона атома бора и три электрона трех атомов фтора по схеме:



Из схемы видно, что в атоме бора есть вакантная (свободная) орбиталь. Следовательно, в образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму атом бора может выступать в роли акцептора. Электронная структура валентной оболочки иона F^- имеет вид $2s^2 2p^6$:



Ион фтора, имеющий четыре не поделённые пары электронов, является донором электронов. Предоставляя одну из четырех не поделённых электронных пар атому бора, ион F^- образует с ним ковалентную связь по донорно-акцепторному типу.



ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

Определите тип химической связи, ковалентность и степень окисления элементов в следующих соединениях:

1. H_2S , Cl_2 , KI , NH_4Cl , NH_3 ;
2. HF , CCl_4 , O_2 , N_2 , KF .

В заданиях 3 и 4 определите валентность и степень окисления азота и углерода в молекулах:

3. N_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NF_3
4. CH_4 , CCl_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 .

5. Чему равна ковалентность фосфора в стационарном и возбужденном состояниях? Какие атомные орбитали участвуют в образовании соединений PCl_3 и PCl_5 ?

6. В стационарном или возбужденном состоянии находятся атомы фосфора, серы и мышьяка при образовании молекул: PCl_3 и PCl_5 ; H_2S и SO_3 ; AsH_3 и H_3AsO_4 ?

7. Изобразите электронную схему образования молекул Cl_2 , H_2 , N_2 . Объясните, почему молекула азота имеет высокую прочность.

8. Как должны изменяться значения дипольных моментов молекул в ряду: NH_3 , PH_3 , AsH_3 ? Покажите на схеме, почему векторная сумма диполей связей оказывается разной для двух трехатомных молекул CO_2 и H_2O ?

9. Почему вода и фтороводород, имея меньшую молекулярную массу, кипят при более высоких температурах, чем водородные соединения их аналогов по подгруппе?

10. Объясните образование иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по методу ВС. Какова геометрия этого иона?

11. Укажите, как изменяется полярность связей в ряду: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

В заданиях 12–16 определите тип гибридизации атомных орбиталей и геометрию молекул в соединениях:

12. SiF_4 , BeF_2 , AlF_3 .

13. BeH_2 , SiH_4 , BBr_3 .

14. AlCl_3 , CH_4 , CS_2 .

15. BCl_3 , BeCl_2 , SiH_4 .

16. C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 .

17. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равна пяти, а в азоте такое валентное состояние невозможно.

18. Электрический момент диполя молекулы PH_3 равен $0,18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Вычислите длину диполя молекулы PH_3 .

19. Определите, в каком из оксидов элементов третьего периода Периодической системы Д.И. Менделеева связь Э–О более всего приближается к ионной.

20. Какие типы химической связи между атомами существуют в ионе NH_4^+ ? Покажите схему образования этого иона из молекулы NH_3 и иона H^+ .

7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения (КС) – это сложные соединения, в состав которых входят устойчивые в растворах комплексные частицы. Согласно координационной теории А. Вернера, центральное место в молекуле КС занимает комплексообразователь (КО), вокруг которого координируются лиганды. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу (или комплексный ион). В роли КО чаще всего выступают катионы *d*-элементов, а в роли лигандов – анионы или нейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- и др.). Алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и лигандов определяет заряд комплексного иона. В зависимости от заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные КС. Координационное число (КЧ) комплексообразователя определяется числом мест, предоставленных комплексообразователем лигандам и, чаще всего, КЧ в два раза больше степени окисления комплексообразователя.

Внешняя сфера КС состоит из положительных или отрицательных ионов, не вошедших во внутреннюю сферу комплексного соединения. В нейтральных комплексных частицах внешняя сфера отсутствует.

Пример 1. Определите комплексообразователь, лиганды, заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$.

Решение: а) $[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$. В данном КС во внешней сфере находится один хлорид-ион (Cl^-), значит, комплексный ион имеет заряд $1+$ (катионный комплекс). В комплексном ионе комплексообразователем является Ni^{2+} , а лигандами – три молекулы NH_3 и один хлорид-ион. Степень окисления КО определяем по разнице между зарядом комплексного иона и суммарным зарядом лигандов: $(1+) - [3 \cdot 0 + 1 \cdot (-1)] = +2$. Число лигандов равно четырем, поэтому КЧ = 4.

б) $[\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{OH})_3^-$. В данном КС во внешней сфере находятся три OH^- группы, заряд комплексного иона $3+$. Комплексообразователем является Cr^{3+} , а лигандами – шесть нейтральных молекул аммиака NH_3 . КЧ = 6.

Пример 2. Составьте формулы аммиачного и цианидного комплексных соединений из следующих частиц: Cu^{2+} , NH_3 , CN^- , K^+ , NO_3^- .

Решение: Из всех частиц комплексообразователем может быть только ион Cu^{2+} (*d*-элемент), его КЧ равно 4.

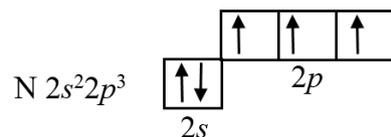
Составим комплексный ион аммиачного комплекса. В роли лигандов выступают молекулы NH_3 : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексного иона равен $2+$, это значит, что во внешней сфере могут находиться только отрицательные частицы. Формула КС: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, это катионный комплекс.

Составим комплексный ион цианидного комплекса. В роли лигандов выступают CN^- ионы: $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, заряд комплексного иона равен $2-$, это

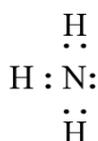
анионный комплекс, внешнюю сферу образуют положительно заряженные частицы. Формула комплексного соединения $K_2[Cu(CN)_4]$.

Природа химической связи между комплексообразователем и лигандами носит донорно-акцепторный характер. Комплексообразователи, имеющие вакантные орбитали, чаще всего выступают в роли акцепторов, а лиганды, отдавая электронные пары, выступают в роли доноров.

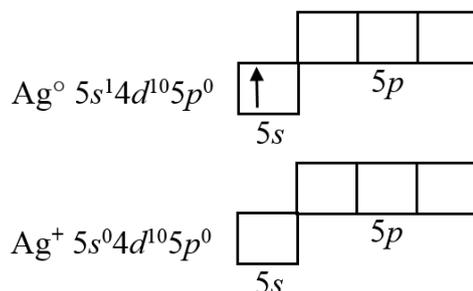
Таким образом, в комплексном ионе $[Ag(NH_3)_2]^+$ молекулы аммиака выступают в роли доноров за счет неподеленной электронной пары атома азота:



Три неспаренных электрона атома азота образуют три ковалентные связи с тремя атомами водорода в молекуле аммиака, а два s -электрона азота остаются неподеленными:



Комплексообразователь Ag^+ имеет вакантные орбитали на внешнем уровне и является акцептором.



В итоге каждая молекула аммиака предоставляет по паре электронов на свободные орбитали комплексообразователя Ag^+ , при этом образуется донорно-акцепторная связь.

Диссоциация комплексных соединений происходит ступенчато. На первой стадии происходит разрыв ионной связи между внешней и внутренней сферами КС и в растворе появляется устойчивый комплексный ион:



Комплексный ион, как очень слабый электролит, может диссоциировать по стадиям:



В растворе слабого электролита устанавливается равновесие, для которого константа равновесия называется константой нестойкости (K_H) комплексного иона:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

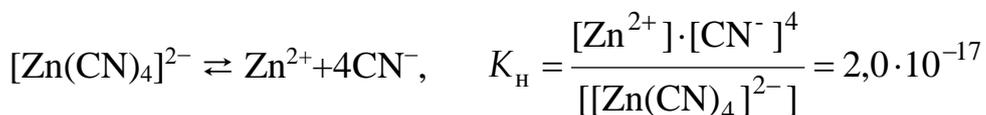
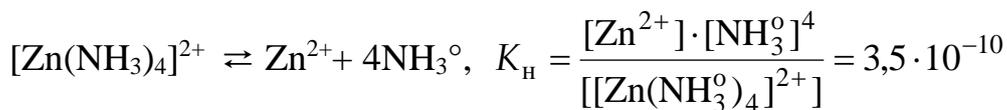
Чем меньше K_{H} , тем более устойчивым является комплексный ион.

В отличие от КС двойные соли диссоциируют полностью, до конца. Константы нестойкости таких солей имеют большие значения.



Пример 3. Напишите уравнения диссоциации ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и выражения для констант нестойкости. По числовым значениям K_{H} определите, какой из приведенных ионов является более устойчивым.

Решение:

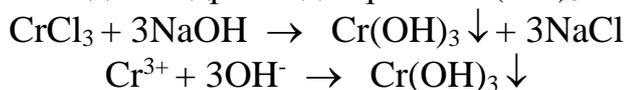


Так как константа нестойкости иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ меньше ее величины для $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, этот ион является более устойчивым в растворе.

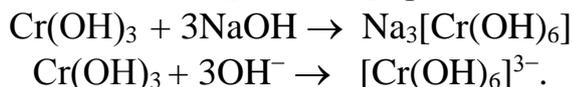
Для образования комплексных соединений необходимо наличие комплексообразователя, избытка лигандов и достаточная устойчивость образующегося комплексного иона.

Пример 4. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции образования комплексной соли $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

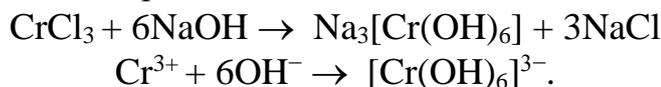
Решение. Для получения комплексной соли хрома необходимо к раствору соли хрома CrCl_3 , содержащего комплексообразователь Cr^{3+} , добавить раствор щелочи NaOH , содержащий лиганды – ионы OH^- . На первой стадии реакции из-за дефицита щелочи комплексная соль не образуется, а выпадает осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



При наличии избытка щелочи осадок полностью растворяется с образованием комплексной соли $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ярко-зеленого цвета:



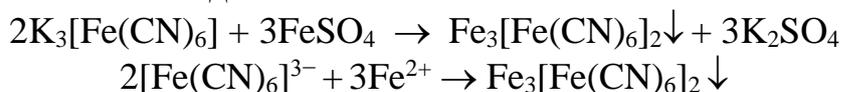
Суммарное уравнение реакции:



В реакциях ионного обмена без разрушения комплексного иона КС ведут себя как обычные соединения, при этом комплексные ионы переходят из одного соединения в другое в неизменном состоянии.

Пример 5. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакции взаимодействия $K_3[Fe(CN)_6] + FeSO_4 \rightarrow \dots$, имея в виду, что образующееся КС нерастворимо.

Решение. Запишем уравнение реакции ионного обмена в молекулярном и ионном виде:



ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:



2. Из перечисленных частиц Co^{2+} , NO_2^- , NH_3^0 , K^+ составьте шесть формул комплексных соединений.

3. Напишите выражения констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Co(NO_2)_6]^{3-}$; $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$.

4. Напишите уравнения реакций диссоциации $KAl(SO_4)_2$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. В каком случае выпадает осадок гидроксида, если к раствору этих солей добавить щелочь?

5. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций ионного обмена, имея в виду, что образующееся комплексное соединение нерастворимо в воде: $K_4[Fe(CN)_6] + Cu(NO_3)_2 \rightarrow \dots$

6. Определите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и нейтральные комплексы: $[Cr(NH_3)_5PO_4]$; $[Ag(NH_3)_2]$; $[Cr(OH)_6]$; $[Cu(H_2O)_4]$; $[Co(NH_3)_5Cl]$.

7. Напишите уравнение реакции $AgNO_3 + KI$ (избыток) $\rightarrow \dots$ по стадиям в молекулярном и ионном виде и рассчитайте, хватит ли 500 мл 10% раствора йодида калия плотностью 1,1 г/мл для превращения в комплексное соединение 20 г нитрата серебра. *Ответ:* хватит.

8. Покажите механизм образования химической связи на примерах комплексных ионов: NH_4^+ и BF_4^- .

9. Йодид калия осаждает серебро в виде AgI из раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, но не осаждает его из раствора $K[Ag(CN)_2]$ той же молярной концентрации. Укажите соотношение между значениями констант нестойкости ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ (K_{H1}) и $[Ag(CN)_2]^-$ (K_{H2}):

а) $K_{H1} > K_{H2}$; б) $K_{H1} = K_{H2}$; в) $K_{H1} < K_{H2}$?

10. Напишите уравнение реакций образования комплексных соединений в молекулярном и ионном виде:



8. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предметом рассмотрения в термодинамике является термодинамическая система – макроскопическая совокупность взаимодействующих материальных объектов, отделенная от внешнего мира реальной или воображаемой границей. Например, смесь реагирующих химических веществ в пробирке или химическом стакане образует систему. Бесконечное многообразие возможных взаимодействий системы с окружающей средой может быть сведено к протекающему между ними обмену энергией и веществом.

Обмен энергией осуществляется в двух качественно различных формах – в форме теплоты и в форме работы. Теплота является мерой энергии, переданной в виде хаотического движения микрочастиц. Работа служит мерой энергии, переданной в результате упорядоченных перемещений частиц или тел в силовых полях (таких как гравитационное, электрическое, магнитное и др.).

Совокупность всех физических и химических свойств системы отражается понятием состояния системы. Состояние системы характеризуется параметрами состояния – такими величинами как температура T , давление P , концентрации веществ c_i и др. Наименьшее количество параметров, необходимое и достаточное для однозначного задания термодинамического состояния системы, относят к независимым параметрам состояния. Например, состояние одного моля идеального газа однозначно определяется двумя независимыми параметрами: температурой T и давлением P , или температурой T и объемом V , или же давлением P и объемом V . Термодинамическое состояние считается заданным, если указаны значения всех независимых параметров состояния.

Любой процесс рассматривается в термодинамике как изменение состояния системы – переход ее из начального состояния 1 в конечное состояние 2. Так, для химической реакции начальное состояние системы соответствует смеси исходных веществ, а конечное – смеси продуктов реакции, взятых при определенных температуре и давлении.

Для термодинамического описания химических систем используют функции состояния.

Функция состояния – свойство системы, величина которого однозначно определяется для каждого состояния независимо от пути и способа его достижения. Изменение любой функции состояния не зависит от пути процесса, т.е. от того, через какие промежуточные состояния (стадии) он идет, а зависит только от начального (1) и конечного (2) состояний системы.

Не все величины являются функциями состояния. Например, работа A и теплота Q таковыми не являются: они зависят от пути процесса и потому характеризуют сам процесс, а не состояние системы.

К важнейшим термодинамическим функциям состояния относятся: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F .

Каждая из функций состояния в зависимости от условий (T , P и др.) может принимать различные значения. В справочниках приводят их значения для специально установленного стандартного состояния и при стандартной температуре.

Стандартным состоянием вещества при данной температуре T называется его состояние в виде чистого вещества в точно указанном агрегатном состоянии и модификации при давлении 1 атм (101,3 кПа или 760 мм рт.ст.). В качестве стандартной температуры принимают 298,15 К (25°C). Для обозначения стандартного состояния символы величин снабжают верхним индексом $^{\circ}$, температуру указывают нижним индексом, например: H_{298}° , G_{1000}° , S_T° .

В химии термодинамические функции веществ относятся к одному молю. Обратите внимание, что величины ΔH , ΔU , ΔG и ΔF веществ всегда измеряют и указывают не абсолютно, а относительно некоторого условно выбранного состояния. В качестве последнего принято стандартное состояние простых веществ в их устойчивых модификациях при 298 К. В этом состоянии каждой из перечисленных величин для простого вещества приписывают нулевое значение: $\Delta U_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} = \Delta F_{298}^{\circ} = 0$. Именно поэтому в обозначении этих величин для веществ стоит знак относительного изменения Δ . Заметьте, что в силу этого соглашения в качестве ΔH_{298}° и ΔG_{298}° химических соединений принимают энтальпии и энергии Гиббса процесса их образования из простых веществ.

Стандартная энтальпия образования ΔH_{298}° сложного вещества – изменение энтальпии в процессе образования одного моля этого соединения из простых веществ в их стандартном состоянии.

В отличие от этого, величина энтропии S вещества измеряется не относительно, а абсолютно (поэтому в обозначении энтропии для вещества отсутствует знак приращения) на основании того положения, что энтропия индивидуального кристаллического вещества при приближении к абсолютному нулю температуры стремится к нулю $S_{T=0} = 0$.

Термодинамика химических реакций характеризуется изменением термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG и т.д. при их протекании. Обратите внимание, что энтальпия или энергия Гиббса вещества и изменения этих функций в реакциях обозначаются одинаково: ΔH или ΔG . Не путайте их!

Изменение любой функции состояния Φ определяется разностью конечного (2) и начального (1) значений (т.к. оно не зависит от пути процесса):

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (1)$$

Для химической реакции общего вида:



(здесь А, В, С и D – химические формулы веществ; a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты) изменение функции состояния $\Delta\Phi$ равно сумме значений этой функции для продуктов реакции С и D (конечное состояние 2) минус сумму значений функции Φ для исходных веществ А и В (начальное состояние 1):

$$\Delta\Phi = (c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D) - (a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B) \quad (3)$$

или

$$\Delta\Phi = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot \Phi_j - \sum_{\text{исх}} n_i \cdot \Phi_i \quad (4)$$

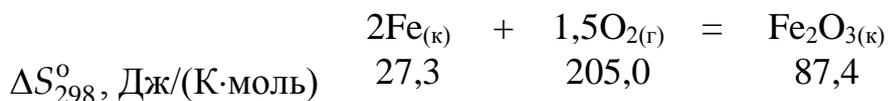
Здесь n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ (i) и продуктов реакции (j), а суммирование, как принято в математике, обозначено знаком Σ (сигма).

Пример 1. Рассчитайте изменение энтропии при окислении железа до Fe_2O_3 в стандартных условиях при 298 К.

Решение. Задачи такого типа решают, непосредственно используя основное свойство функции состояния. Уравнение (4) следует записать не для произвольной (Φ), а для рассматриваемой функции состояния, в нашем случае – для энтропии S ($\Phi = S$):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot S_j - \sum_{\text{исх}} n_i \cdot S_i \quad (5)$$

Находим в справочных таблицах стандартные энтропии ΔS_{298}^0 для всех веществ, участвующих в реакции (значения ΔS_{298}^0 записываем под формулами соответствующих веществ в уравнении реакции):



Подставляем в уравнение (5) значения энтропии и стехиометрических коэффициентов для каждого из участников реакции и вычисляем изменение энтропии при протекании химической реакции (более кратко – энтропию реакции):

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= \{1 \cdot \Delta S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})})\} - \{2 \cdot \Delta S_{298}^0(\text{Fe}_{(\text{к})}) + 1,5 \Delta S_{298}^0(\text{O}_{2(\text{г})})\} = \\ &= 87,4 - (2 \cdot 27,3 + 1,5 \cdot 205,0) = -274,7 \text{ Дж}/\text{К} \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S_{298}^0 = -274,7 \text{ Дж}/\text{К}$.

Внутренняя энергия ΔU включает все виды движения и взаимодействия частиц системы, за исключением кинетической и потенциальной энергий системы как целого, т.е. энергий таких взаимодействий системы с внешней средой, в которых ее можно представить материальной точкой и пренебречь ее корпускулярной структурой.

В большинстве рассматриваемых случаев химические реакции протекают при постоянном давлении или при постоянном объеме. Соответственно это изобарные ($P = \text{const}$) или изохорные ($V = \text{const}$) процессы. Изобарные условия соответствуют проведению реакции в открытой или негерметичной аппаратуре. В этом случае процесс осуществляется при атмосферном давлении, которое можно обычно считать постоянным за время протекания реакции. Изохорные условия реализуются при проведении реакций в герметичной аппаратуре (в автоклавах и др.).

Количественной мерой изотермического теплового эффекта Q_V в изохорных условиях, когда работа против внешних сил не совершается, является изменение внутренней энергии реакционной системы:

$$Q_V = \Delta U \quad (6)$$

Во время изобарного процесса кроме изменения внутренней энергии реакционная система совершает работу расширения против сил внешнего давления $A = P \cdot \Delta V$. (При сжатии, $\Delta V < 0$, силы внешнего давления совершают работу над системой). В согласии с первым началом термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

и, следовательно, тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

Определив новую функцию состояния энтальпию как $H = U + PV$, найдем

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким образом, тепловой эффект реакции при постоянном давлении (и при условии, что единственным видом работы, совершаемым реакционной системой является работа против сил внешнего давления) равен изменению энтальпии реакционной системы:

$$Q_p = \Delta H \quad (7)$$

Как уже отмечалось, теплота и работа не являются функциями состояния и в общем случае зависят от пути процесса. Однако если мы однозначно указываем этот путь, величины A и Q можно выразить через изменения функций состояния.

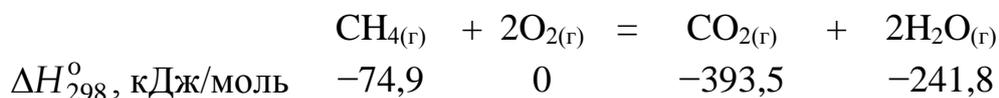
Переход энергии в некотором процессе можно рассматривать с разных сторон: со стороны внешней среды и со стороны рассматриваемой

системы. В этой связи обратите внимание на правило знаков для тепловых эффектов. По принятому раньше термохимическому правилу теплота $Q_{p\text{ т.х.}}$, которая выделяется в экзотермической реакции, считалась положительной, а поглощавшаяся реакционной системой в эндотермической реакции – отрицательной. Принятое в настоящее время термодинамическое правило оперирует со знаками ΔH или ΔU , которые обратны по отношению к знакам по термохимическому правилу. Поэтому:

$$\begin{aligned} \text{для экзотермической реакции} & \quad Q_{p\text{ т.х.}} > 0, \quad \Delta H < 0, \\ \text{для эндотермической реакции} & \quad Q_{p\text{ т.х.}} < 0, \quad \Delta H > 0. \end{aligned}$$

Пример 2. Определите теплоту, выделяющуюся при сгорании одного кубометра (условия нормальные) метана CH_4 при атмосферном давлении.

Решение. По условию требуется определить тепловой эффект при постоянном давлении, равный изменению энтальпии реакции



Взяв из справочника значения ΔH_{298}° для веществ, участвующих в реакции, записываем их ниже формул этих веществ. Затем вычисляем по уравнению (4) (при $\Phi = H$) изменение энтальпии в химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CH}_4) + 2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{O}_2)] = \\ &= [-393,5 + 2 \cdot (-241,8)] - [-74,9 + 2 \cdot 0] = -802,2 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Т.к. $\Delta H < 0$, реакция экзотермична, чего и следовало ожидать для реакции горения.

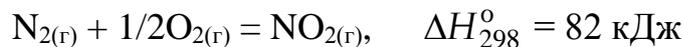
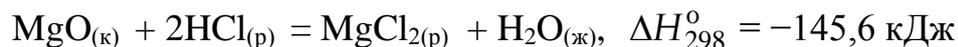
Найденный экзотермический тепловой эффект относится к тем количествам вещества, что указаны в уравнении реакции, т.е. в нашем случае к сгоранию одного моля CH_4 . В одном кубометре (1000 л) содержится $1000:22,4 = 44,6$ моль CH_4 (22,4 л – молярный объем газа при нормальных условиях). Следовательно, при сгорании $1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$ выделится $802,2 \cdot 44,6 = 35780$ кДж теплоты.

Ответ: $Q_p = 35780$ кДж.

Строго говоря, выполненный расчет справедлив только для стандартной температуры 298 К. Казалось бы, какое отношение такой расчет имеет к реальному процессу горения газа с температурой факела намного выше 1000°C ? По счастью, во многих случаях (например, для всех реакций в газообразном состоянии) тепловые эффекты реакций сравнительно слабо зависят от температуры и часто с вполне достаточной точностью можно считать, что

$$\Delta H_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} \quad (8)$$

Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты реакций ΔH или ΔU , называются *термохимическими уравнениями*. Например:



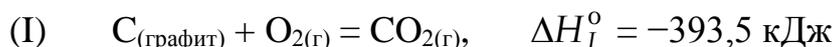
Здесь первая реакция экзотермическая, а вторая – эндотермическая. В термохимических уравнениях важно точно указывать состояние вещества: "к" – кристаллическое, "ж" – жидкое, "р" – раствор, "г" – газообразное.

В основе термохимии – науки, изучающей тепловые эффекты химических реакций, лежит *закон Гесса* (1840 г.).

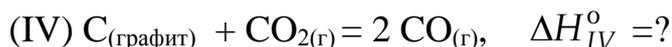
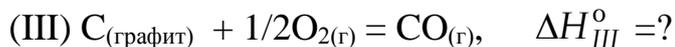
В современной формулировке этот закон, называемый также законом постоянства сумм теплот реакций, можно выразить так: *тепловой эффект реакций, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, не зависит от числа и характера промежуточных стадий и определяется только начальным и конечным состоянием системы*. Легко видеть, что закон Гесса является непосредственным следствием основного свойства функции состояния.

Закон Гесса позволяет относиться к термохимическим уравнениям как к алгебраическим: их можно складывать, вычитать, умножать или делить на постоянное число (в частности, изменять все знаки на обратные), переносить с изменением знака члены из одной части уравнения в другую и т.д. Большое практическое и историческое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, были вычислены неизвестные теплоты многих реакций методом термохимических циклов – путем комбинирования термохимических уравнений других реакций с известными тепловыми эффектами.

Пример 3. По известным теплотам реакций:



вычислить теплоты следующих реакций:



Решение. а) Тепловой эффект реакции (III) невозможно измерить экспериментально, т.к. при горении графита всегда образуется то или иное количество CO_2 . Ищем, какая алгебраическая комбинация уравнений (I) и (II) дает (III):

$$(III) = (I) - (II),$$

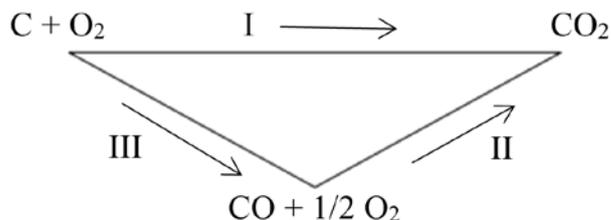
тогда

$$\Delta H_{III}^{\circ} = \Delta H_I^{\circ} - \Delta H_{II}^{\circ}$$

Уравнение (III) можно получить, вычитая из (I) уравнение (II); следовательно, такое же соотношение существует между теплотами реакций. Вычисляем неизвестный тепловой эффект ΔH_{III}° :

$$\Delta H_{III}^{\circ} = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Решение можно сделать более наглядным, изобразив графически термохимический цикл, включающий реакции (I), (II) и (III).



Из рисунка наглядно видно, что

$$(I) = (III) + (II)$$

Откуда следует и полученное выше соотношение.

б) Ищем, какой комбинацией уравнений (I) и (II) можно получить уравнение (IV) и, найдя ее, вычисляем тепловой эффект ΔH_{IV}°

$$(IV) = (I) - 2 \cdot (II)$$

т.е. уравнение (IV) можно получить, если из (I) вычесть удвоенное уравнение (II). Следовательно:

$$\Delta H_{IV}^{\circ} = \Delta H_I^{\circ} - 2 \cdot \Delta H_{II}^{\circ} = -393,5 - 2(-283,0) = +172,5 \text{ кДж}$$

Энтропия – функция состояния, отражающая степень беспорядка, хаотичности в движении и взаимном расположении частиц системы.

В отличие от других термодинамических функций, включающих внутреннюю энергию, для энтропии вещества S в единицах Дж/(К·моль) указывают абсолютные, а не относительные значения. Это основано на том, что при приближении температуры к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0$) энтропия всех веществ в состоянии идеальных кристаллов стремится к нулю. Это положение известно как *принцип Нернста* (иногда его называют также третьим началом термодинамики).

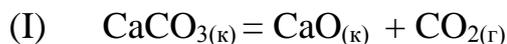
В обратимом (бесконечно медленном) изотермическом процессе изменение энтропии равно:

$$\Delta S = Q/T \quad (9)$$

Энтропия возрастает при нагревании, плавлении и испарении вещества, при смешивании и расширении газов, растворении кристаллов, при распаде сложных молекул на простые, в реакциях, приводящих к увеличению числа частиц и особенно числа частиц газообразных веществ

и т.д. Зная это, часто можно сделать заключение о характере изменения энтропии в процессе, не производя количественных расчетов.

Пример 4. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение. а) В реакции (I) происходит разложение соединения на более простые вещества, сопровождающееся увеличением количества частиц и, что особенно существенно, образованием молекул газа; поэтому при протекании реакции (I) энтропия значительно возрастает, $\Delta S > 0$.

б) В реакции (II) уменьшается число молекул газа; при ее протекании энтропия значительно снижается, $\Delta S < 0$.

в) В реакции (III) сохраняется число молекул газа, но увеличивается общее число частиц; реакция сопровождается ростом энтропии, хотя и не очень сильным, $\Delta S \geq 0$.

Энтропия является одной из критериальных функций, позволяющих определять возможность (направление) самопроизвольного протекания процессов. *В изолированных системах, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией, возможны только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает.* Критерием (условием) самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе является, таким образом, рост энтропии:

$$\Delta S > 0 \quad (10)$$

Термодинамическому равновесию изолированной системы соответствует максимум энтропии, $dS = 0$, $d^2S < 0$.

В неизолированных системах необходимо принимать во внимание возможность изменения энергии системы. Поэтому в качестве критериальных используются другие термодинамические функции, включающие энергию.

В изобарно-изотермических условиях (P и $T - \text{const}$) такой функцией является *энергия Гиббса* $G = H - T \cdot S$.

Для изохорно-изотермических (V и $T - \text{const}$) процессов в качестве критериальной используется *энергия Гельмгольца* $F = U - T \cdot S$.

Функции F и G являются примерами так называемых термодинамических потенциалов – таких термодинамических функций, при помощи которых можно однотипно выразить: а) условия термодинамического равновесия системы и б) условия самопроизвольного протекания процессов.

Критерием равновесия системы является минимум термодинамического потенциала. Например, в изобарно-изотермических условиях: $\Delta G = 0$. Более строго математически: $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Для изохорно-изотермических условий: $dF = 0$, $d^2F > 0$.

Критерием возможности самопроизвольного протекания процесса при данных условиях является убыль соответствующего термодинамического потенциала:

$$\Delta G < 0, \quad \Delta F < 0 \quad (11)$$

для изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов соответственно.

Процессы, для которых $\Delta G > 0$ или $\Delta F > 0$, не могут протекать самопроизвольно, они термодинамически невозможны. В этом случае термодинамически возможно протекание обратной реакции. Равенства $\Delta G = 0$ или $\Delta F = 0$ являются условиями равновесия реакции.

Обратите внимание на то, что термодинамическая невозможность ($\Delta G > 0$) протекания реакции в данном направлении носит характер абсолютного запрета. В этом случае никакие технические усовершенствования и приемы не в состоянии вызвать самопроизвольное протекание реакции.

С другой стороны, факт термодинамической возможности ($\Delta G < 0$) не означает автоматически, что реакция протекает реально. Вследствие кинетических затруднений скорость реакции может оказаться бесконечно малой. Но в этом случае технические приемы (повышение температуры, применение катализатора, внесение центров кристаллизации и т.д.) могут повысить скорость реакции и привести к ее реальному протеканию.

Термодинамические потенциалы имеют размерность энергии. Их убыль равна максимальной полезной работе, которую можно получить в данном процессе. Все эти свойства термодинамических потенциалов аналогичны свойствам потенциальной энергии, с чем и связано их название.

Изменения F и G в изотермическом процессе ($T = \text{const}$) равны:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad \Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (12)$$

Формулы (12) наглядно отражают конкуренцию двух факторов, определяющих направление самопроизвольно протекающих процессов: стремления к снижению энергии ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) и стремления к повышению хаотичности движения и распределения частиц ($\Delta S > 0$). Роль энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ (стремление к хаотичности) возрастает с увеличением температуры. При низких температурах преобладающей становится роль энергетического (энтальпийного) фактора и более вероятным становится протекание экзотермических ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$)

реакций. В общем же случае температурный интервал, в котором реакция термодинамически возможна, зависит от сочетания знаков и величин ΔH и ΔS .

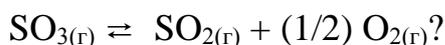
Таблица 8.1.

Области температур, в которых реакция термодинамически возможна при разных знаках ΔH и ΔS

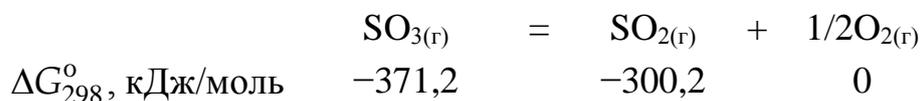
Знак изменения функции			Термодинамическая возможность самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	При любых температурах
-	-	\pm	При достаточно низких температурах ($T < \Delta H/\Delta S$)
+	+	\pm	При достаточно высоких температурах ($T > \Delta H/\Delta S$)
+	-	+	Невозможна ни при каких температурах

При стандартной температуре изменение энергии Гиббса ΔG_{298}° при протекании химической реакции можно рассчитать, пользуясь справочными значениями энергий Гиббса для веществ, участвующих в реакции.

Пример 5. Прямая или обратная реакция может протекать в стандартных условиях при 298 К в системе



Решение. Выписываем из таблиц величины ΔG_{298}° веществ:



Рассчитываем величину ΔG_{298}° для реакции как разность значений функции для продуктов и исходных веществ (см. уравнение (4) при $\Phi = G$):

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{SO}_2) + 1/2 \Delta G_{298}^{\circ}(\text{O}_2)] - [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{SO}_3)] = \\ &= [(-300,2) + 1/2 \cdot 0] - [(-371,2)] = +71,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Т.к. $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$, прямая реакция при 298 К термодинамически невозможна, самопроизвольно может протекать обратная реакция, для которой $\Delta G_{298}^{\circ} = -71,0$ кДж, $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$:



Ответ: Самопроизвольно может протекать обратная реакция.

В отличие от изменений ΔH и ΔS для химической реакции, изменение энергии Гиббса ΔG , как видно из уравнения (12), от температуры практически всегда зависит сильно. Во многих случаях достаточно хорошим приближением для расчета величины ΔG_T при нестандартной температуре является уравнение:

$$\Delta G_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} \quad (13)$$

Как видно, при этом пренебрегают зависимостями от температуры ΔH и ΔS , которые для реакции часто достаточно слабы. Последнее справедливо в том случае, если в изучаемом температурном интервале не происходят фазовые переходы в веществах, участвующих в реакции. Сравните приведенное приближенное равенство с точным:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}$$

Пример 6. Определите, в каком температурном интервале возможно взаимодействие водяного пара с коксом (углеродом) с образованием водяного газа – смеси CO и H₂, используемой как газообразное топливо. Возможна ли эта реакция при стандартной температуре?

Решение. Составляем уравнение реакции и выписываем в качестве исходных данных для расчетов величины ΔH_{298}° , ΔS_{298}° для веществ, участвующих в реакции:

	C _(к)	+	H ₂ O _(г)	=	CO _(г)	+	H ₂ (г)
ΔH_{298}° , кДж/моль	0		-241,8		-110,5		0
ΔS_{298}° , кДж/(К·моль)	5,7		188,7		197,5		130,5

Найдем температурную зависимость $\Delta G_{298,x.p.}^{\circ}$, для чего рассчитаем сначала изменения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° при 298 К.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [(-110,5) + 0] - [0 - (-241,8)] = 131,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (197,5 + 130,5) - (5,7 + 188,7) = 133,6 \text{ Дж/К}$$

Подставим рассчитанные значения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° в уравнение (13) и найдем температурную зависимость изменения энергии Гиббса (при этом переводим рассчитанную величину энтальпии реакции из кДж в Дж):

$$\Delta G_T^{\circ} = 131300 - 133,6 T \text{ (Дж)}$$

Для наглядности на рис. 1 построен линейный график температурной зависимости ΔG_T° . График легко построить по двум точкам.

Первая точка: при $T = 0\text{К}$ $\Delta G_0^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ}$.

Вторая точка: $\Delta G_T^{\circ} = 0$ при $T = T_{\text{гр}} = \Delta H_{298}^{\circ} / \Delta S_{298}^{\circ}$.

В нашем случае $T_{\text{гр}} = 131300 / 133,6 = 983 \text{ К}$.

Из графика видно, что при низких температурах $\Delta G_T^{\circ} > 0$ и прямая реакция невозможна. Однако с ростом T величина ΔG_T° снижается, обращается в нуль при температуре $T_{гр} = 983$ К, а при $T > 983$ К величина ΔG_T° становится отрицательной, т.е. выполняется критерий (11).

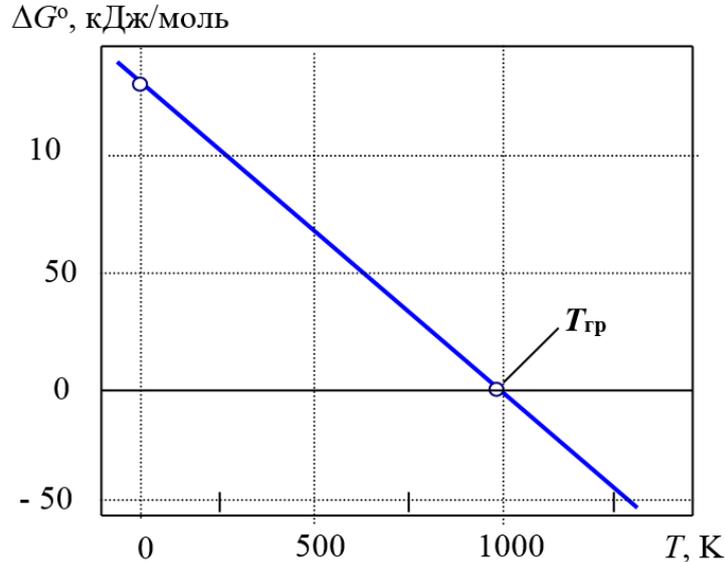
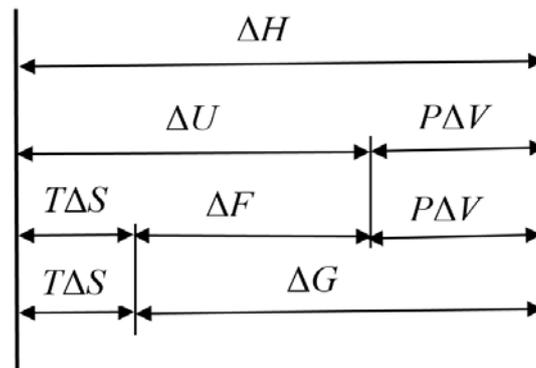


Рис.1. Температурная зависимость ΔG_T° (пример б)

Ответ: Изучаемая реакция становится термодинамически возможной в области высоких температур, при $T > 983$ К.

В промышленности водяной газ получают при температурах около 1000°C .

Взаимосвязи между основными термодинамическими функциями показаны на следующей диаграмме.



Величине $T\Delta S$ соответствует *связанная энергия* – та часть полного запаса энергии ΔH , которая ни при каких обстоятельствах не может быть превращена в работу. С другой стороны величина $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ характеризует ту часть полной энергии, которая может быть преобразована в полезную работу. Поэтому энергию Гиббса называют также свободной энергией.

Как видим, все процессы в природе самопроизвольно протекают в направлении снижения запаса свободной энергии и возможности совершать полезную работу.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

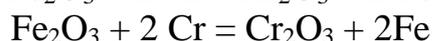
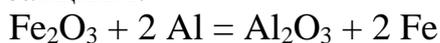
1. Определить теплоту сгорания одного кубометра (н.у.) метана CH_4 и пропана C_3H_8 . Считать, что в продуктах сгорания вода находится в виде пара. Какой из этих двух газов выгоднее использовать в качестве балонного газообразного топлива?

Ответ: $-35813; -91241$ кДж.

2. Рассчитать тепловые эффекты реакций горения одного моля этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетиленов C_2H_2 . Считать, что в продуктах сгорания вода находится в виде пара. Какой из этих трех газов выгоднее применять для сварки металлов?

Ответ: $-1423; -1323; -1256$ кДж.

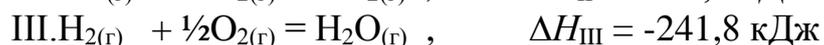
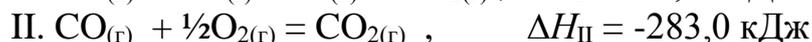
3. Вычислить тепловые эффекты реакций металлотермического получения 1 кг железа по реакциям:



Можно ли использовать эти реакции для сваривания сплавов на основе железа?

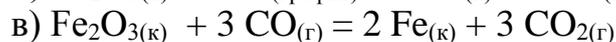
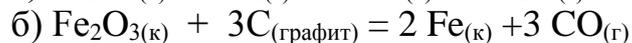
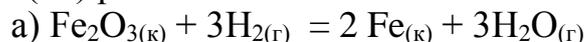
Ответ: $-7624; -5522$ кДж.

4. Вычислить тепловой эффект восстановления оксида железа(II) водородом из следующих термохимических уравнений:



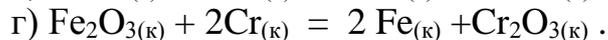
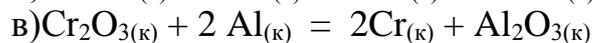
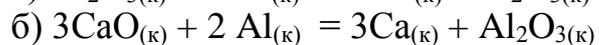
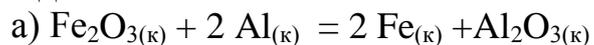
Ответ: $+28,0$ кДж.

5. Сравните тепловые эффекты реакции восстановления оксида железа(III) разными восстановителями:



Ответ: $+96,8; +490,7; -26,8$ кДж.

6. Вычислить изменения энергии Гиббса в стандартных условиях и определить, какие реакции можно использовать для получения металлов из их оксидов:



Ответ: $-842; +231; -532; -310$ кДж.

7. Можно ли найти катализатор для разложения жидкой воды на водород и кислород при комнатной температуре? Ответ мотивируйте расчетом изменения энергии Гиббса. *Ответ:* +237,3 кДж/моль H₂O.

8. Прямая или обратная реакция может протекать в стандартном состоянии при 298 К в системе: 2NO_(г) + O_{2(г)} ⇌ 2NO_{2(г)}. Ответ обоснуйте вычислением ΔG₂₉₈⁰ прямой реакции. *Ответ:* –70,2 кДж.

9. Вычислить ΔH₂₉₈⁰, ΔS₂₉₈⁰, ΔG₂₉₈⁰ реакции восстановления оксида железа(III): Fe₂O_{3(к)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_(к) + 3H₂O_(г). Определить, при каких температурах возможно протекание реакции.

$$\text{Ответ: } \Delta H_{298}^0 = +96,8 \text{ кДж}, \Delta S_{298}^0 = 141,8 \text{ Дж/К}, \\ \Delta G_{298}^0 = +54,5 \text{ кДж}, T > 683 \text{ К}.$$

10. Восстановление магнетита Fe₃O₄ оксидом углерода(II) идет по уравнению: Fe₃O_{4(к)} + CO_(г) = 3FeO_(к) + CO_{2(г)}. Определить температурный интервал самопроизвольного протекания реакции.

$$\text{Ответ: } \Delta H_{298}^0 = +39,7 \text{ кДж}, \Delta S_{298}^0 = +52,4 \text{ Дж/К}; T > 758 \text{ К}.$$

9. КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость гомогенной химической реакции – это изменение концентрации вещества за единицу времени (если изменением объёма системы в ходе реакции можно пренебречь).

Средняя скорость равна

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (1)$$

где Δc – изменение концентрации участвующего в реакции вещества, происходящее за время Δτ (знак «–» берется для реагента, а знак «+» для продукта реакции; эти знаки всегда выбираются так, чтобы скорость была положительной величиной).

Мгновенная (истинная) скорость равна производной концентрации по времени:

$$v = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (2)$$

Результаты экспериментального исследования кинетики реакции графически часто выражают в виде *кинетической кривой*, отражающей изменение концентрации вещества во времени. Кинетическая кривая позволяет, в частности, удобно определять скорости реакции в каждый момент времени.

Пример 1. Результаты экспериментальных измерений концентрации пентаоксида азота по ходу его диссоциации по уравнению



при 308 К представлены в следующей таблице:

Опыт	1	2	3	4	5
Время, 10^3 с	0	4	8	12	16
$[\text{N}_2\text{O}_5]$, ммоль/л	2,57	1,50	0,87	0,51	0,30

Определить скорость диссоциации спустя 1,5 часа после начала реакции.

Решение. Построим кинетическую кривую – график зависимости концентрации исходного вещества от времени реакции (рис. 1). Истинная скорость в заданный момент времени есть (со знаком минус) производная функции $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(\tau)$ при значении аргумента $\tau = 1,5 \text{ ч} = 1,5 \times 3600 = 5,4 \cdot 10^3 \text{ с}$.

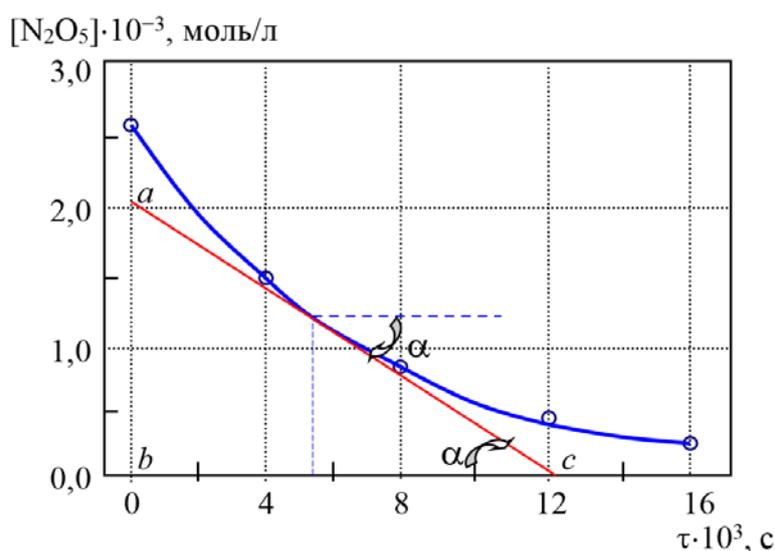


Рис.1. Кинетическая кривая диссоциации N_2O_5 (пример 1)

На графике это тангенс угла наклона касательной к кривой при указанном значении аргумента. Для вычисления $\text{tg}\alpha$ в данном случае удобно использовать отрезки, отсекаемые касательной на осях координат:

$$v = |\text{tg}\alpha| = ab/bc = 2,1 \cdot 10^{-3} / 12,2 \cdot 10^3 = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Как видим, рассчитанная скорость не слишком велика – реакция протекает при невысокой температуре.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации (или давления в случае газов), температуры, наличия и вида катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ устанавливается *законом действующих масс*: *Скорость одностадийной (элементарной) гомогенной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

Математическое выражение закона действующих масс называется *кинетическим уравнением*. Для одностадийной гомогенной реакции общего вида:



кинетическое уравнение имеет вид:

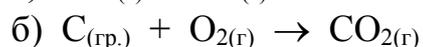
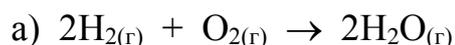
$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B). \quad (4)$$

Для химических реакций в растворах в кинетическое уравнение не включают концентрацию растворителя, которая практически не изменяется в ходе реакции. Для гетерогенных реакций в выражение для скорости не включают концентрации твердых и однокомпонентных (чистых, не образующих растворов) жидких фаз, так как они остаются постоянными при протекании реакции.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении называется *константой скорости*. Он численно равен скорости реакции при единичных (1 моль/л) концентрациях реагирующих веществ. Константа скорости не зависит от концентрации, но зависит от температуры, количества и качества катализатора, природы реагентов. Если механизм реакции по ее ходу не изменяется, константа скорости при данной температуре остается постоянной.

Показатель степени, с которым концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, называется *порядком реакции по данному веществу*. *Порядком реакции в целом* называют сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам. Таким образом, кинетическое уравнение (4) относится к реакции порядка a по веществу А и порядка b по веществу В. Порядок реакции в целом равен $(a+b)$.

Пример 2. Запишите кинетические уравнения следующих реакций, считая их одностадийными:



Решение. а) Взаимодействие между газами – гомогенная реакция. Запишем кинетическое уравнение по схеме (4):

$$v = k \cdot c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{O}_2).$$

Для газов вместо концентраций можно подставлять пропорциональные им парциальные давления:

$$v = k' \cdot p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)$$

б) Реакция между графитом и кислородом – гетерогенная реакция, она протекает на поверхности частиц графита. Поскольку концентрации твердых веществ – величины постоянные, они входят в выражение для константы равновесия, а в кинетическом уравнении не записываются:

$$v = k \cdot c(\text{O}_2)$$

или:

$$v = k \cdot p(\text{O}_2).$$

Пример 3. Рассчитайте, как изменится скорость реакции



при увеличении давления в системе в три раза.

Решение. Запишем кинетическое уравнение этой гомогенной реакции через парциальные давления газообразных реагентов:

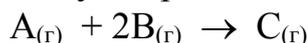
$$v = k \cdot p^2(\text{NO}) \cdot p(\text{O}_2)$$

При увеличении давления в три раза также возрастут и парциальные давления всех газов: $p_2 = 3p_1$. Тогда скорость реакции после повышения давления составит:

$$v_2 = k \cdot (3p_1(\text{NO}))^2 \cdot 3p_1(\text{O}_2) = 27k \cdot (p_1^2 \text{NO}) \cdot p_1(\text{O}_2) = 27 \cdot v_1$$

Скорость данной реакции увеличится в 27 раз.

Пример 4. В реакционном сосуде протекает реакция:



Константа скорости при данной температуре равняется $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, а начальные концентрации реагентов А и В составляли 0,3 и 0,5 моль/л соответственно. Вычислите скорость этой реакции в начальный момент времени, а также после того, как прореагирует 0,1 моль/л реагента А.

Решение. Запишем под формулами веществ в уравнении реакции молярные концентрации в начальный момент c_0 , в текущий момент c_τ и изменения концентраций Δc :

	$\text{A}_{(г)}$	$+ 2\text{B}_{(г)}$	\rightarrow	$\text{C}_{(г)}$
c_0 , моль/л	0,3	0,5		0
Δc , моль/л	0,1	у		
c_τ , моль/л	х	z		

Интересующие нас неизвестные концентрации обозначим буквами x , y , z . (Концентрации продукта для решения этой задачи не представляют интереса и поэтому не вычисляются).

Используя соотношение $c_\tau = c_0 - \Delta c$, а также стехиометрические соотношения по уравнению реакции, последовательно вычисляем:

$$x = c_\tau(\text{A}) = c_0(\text{A}) - \Delta c(\text{A}) = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л,}$$

$$y = \Delta c(\text{B}) = \Delta c(\text{A}) \cdot (2/1) = 0,1 \cdot (2/1) = 0,2 \text{ моль/л,}$$

$$z = c_\tau(\text{B}) = c_0(\text{B}) - \Delta c(\text{B}) = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Теперь рассчитываем начальную скорость реакции:

$$v_0 = k \cdot c_0(A) \cdot c_0^2(B) = 0,4 \cdot 0,3 \cdot 0,5^2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

и скорость реакции в момент времени τ :

$$v_\tau = k \cdot c_\tau(A) \cdot c_\tau^2(B) = 0,4 \cdot 0,2 \cdot 0,3^2 = 7,2 \cdot 10^{-3} = 0,72 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

Как видим, за период времени τ скорость реакции уменьшилась приблизительно в четыре раза.

Лишь в редких случаях экспериментально установленный порядок реакции совпадает со стехиометрическим коэффициентом вещества в уравнении химической реакции. В большинстве случаев реакция протекает не путем одностадийного прямого перехода частиц исходных веществ в частицы продуктов реакции, а состоит из нескольких, чаще всего – многих простых (элементарных) стадий. В этом случае общая скорость и порядок реакции определяются наиболее медленной элементарной стадией – *лимитирующей стадией* процесса.

Порядок реакции по данному веществу А можно определить по результатам серии опытов, в которой от опыта к опыту изменяется (в момент измерения скорости) концентрация именно этого вещества А при постоянной концентрации других реагентов – вещества В в реакции вида (3). Тогда кинетическое уравнение (4) можно представить так:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k' \cdot c^a(A) \quad (5)$$

где $k' = k \cdot c^b(B) = \text{const}$.

При определении неизвестных параметров уравнений по экспериментальным данным удобно использовать прием *линеаризации* – представления зависимости между величинами в виде линейной функции $y = b + ax$, где a и b – постоянные. Для линеаризации уравнения (5) его следует прологарифмировать:

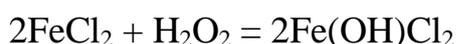
$$\lg v = \lg k' + a \cdot \lg c(A) \quad (6)$$

Эта зависимость в координатах $\lg v - \lg c_A$ отображается прямой линией с угловым коэффициентом – тангенсом угла наклона α прямой, – численно равным порядку реакции a по веществу А.

Аналогично в серии с постоянной концентрацией вещества А и изменяющейся концентрацией реагента В можно определить порядок b по веществу В.

Рассмотрим на примере, как обрабатываются данные экспериментальных измерений скорости с целью определения порядка реакции.

Пример 5. Определить порядок реакции по каждому из реагирующих веществ и порядок реакции в целом, а также константу скорости реакции окисления хлорида железа(II) пероксидом водорода в водном растворе:



по следующим экспериментальным данным (при 20°C):

Опыт	1	2	3	4	5
c_{FeCl_2} , моль/л	0,02	0,05	0,10	0,10	0,10
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	0,20	0,20	0,20	0,10	0,05
v , моль/(л·с)	0,32	0,81	1,58	0,80	0,40

Решение. Для определения порядка данной реакции по FeCl_2 следует взять результаты серии опытов 1, 2 и 3, в которых постоянна концентрация H_2O_2 (0,20 моль/л), а для определения порядка реакции по H_2O_2 – результаты опытов 3, 4 и 5 с постоянной концентрацией FeCl_2 (0,10 моль/л). Обработка результатов измерений имеет целью подготовить данные для построения графика в координатах $\lg v - \lg c_A$. Для этого вычисляем и записываем в таблицу логарифмы концентраций и скоростей реакции в указанных опытах:

Опыт	Серия 1			Серия 2	
	1	2	3	4	5
$\lg c_{\text{FeCl}_2}$	-1,70	-1,30	-1,00	-1,00	-1,00
$\lg c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	-0,70	-0,70	-0,70	-1,00	-1,30
$\lg v$	-0,49	-0,09	0,20	-0,10	-0,40

Наносим рассчитанные точки на график (рис.2).

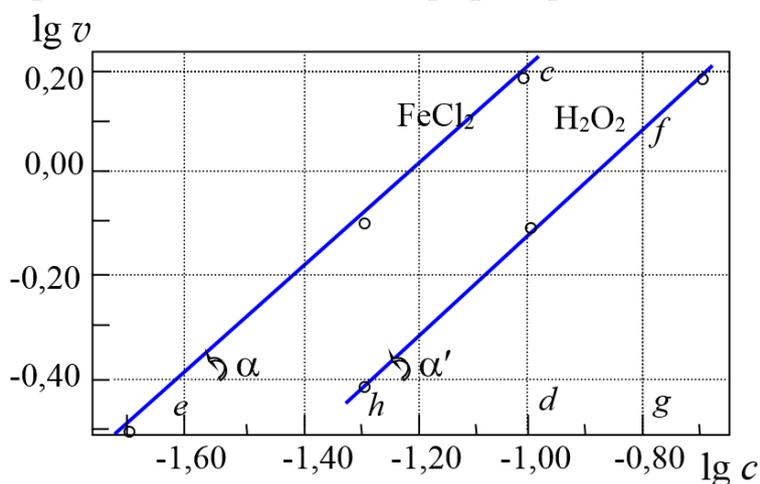


Рис.2. Результаты двух серий опытов: зависимости скорости реакции от концентраций FeCl_2 и H_2O_2 в логарифмических координатах

Мы знаем, что графики зависимостей скорости от концентрации в логарифмических координатах представляют собой прямые линии – см. уравнение (6). Для каждой из двух серий опытов проводим через нанесенные точки прямые так, чтобы возможные (из-за экспериментальных ошибок) отклонения точек от них были минимальны.

Для нахождения порядков необходимо рассчитать величины тангенсов углов наклона построенных прямых. Удобно использовать для этого (в качестве противолежащих и прилежащих катетов для углов α) отрезки, отсекаемые прямолинейными графиками на линиях, параллельных осям координат. Чтобы избежать потери точности, эти отрезки следует выбирать достаточно большими. На рис.2 для определения $\operatorname{tg}\alpha$ взяты отрезки cd и ed , а $\operatorname{tg}\alpha' = fg/hg$. По координатам точек c, d, e, f, g, h определяем длины отрезков, например: $cd = 0,21 - (-0,40) = 0,61$; $ed = (-1,00) - (-1,62) = 0,62$.

Вычисляем порядки реакции как наклоны прямолинейных графиков:

порядок по FeCl_2 : $a = \operatorname{tg}\alpha = cd/ed = 0,61/0,62 = 0,984$;

порядок по H_2O_2 : $b = \operatorname{tg}\alpha' = fg/hg = 0,50/0,50 = 1,00$.

Отклонение найденного значения порядка по FeCl_2 от единицы, видимо, обусловлено ошибками измерений.

Таким образом, изучаемая реакция имеет первые порядки по обоим реагентам: FeCl_2 и H_2O_2 . Порядок реакции в целом равен двум. Кинетическое уравнение изучаемой реакции имеет вид

$$v = k \cdot c_{\text{FeCl}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Обратите внимание, что экспериментально найденный порядок по FeCl_2 не соответствует стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Это следствие того факта, что реальная реакция не является одностадийной, она состоит из многих элементарных стадий. Совпадение порядка и стехиометрического коэффициента чаще всего оказывается случайным.

По установленному кинетическому уравнению можно рассчитать константу скорости, используя данные любого из опытов. Например, подставляя в кинетическое уравнение результаты опыта 5:

$$0,40 = k \cdot 0,10 \cdot 0,05$$

можно найти константу скорости изучаемой реакции при температуре опытов (20°C):

$$k = 0,40/(0,10 \cdot 0,05) = 80 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Вывод: Реакция первого порядка по FeCl_2 и по H_2O_2 , суммарно второго порядка; $k = 80 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Температура является одним из мощнейших факторов, влияющих на скорость реакции. Практически всегда (а для элементарных реакций – безоговорочно всегда) скорость реакции возрастает с увеличением температуры.

При температурах, близких к комнатным, для приблизительной оценки влияния температуры на скорость удобно пользоваться *правилом Вант-Гоффа*:

С повышением температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Согласно этому правилу скорость растет с температурой как степенная функция:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_1 и v_2 – скорости реакций при температурах t_1 и t_2 , γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз возрастает скорость при повышении температуры на 10 градусов.

Пример 6. При повышении температуры на 20°C скорость реакции увеличилась в 9 раз. Найдите температурный коэффициент реакции. Как изменится скорость этой реакции при изменении температуры от 40°C до 70°C и от 80°C до 50°C?

Решение. В соответствии с условием $v_2/v_1 = 9$, тогда по правилу Вант-Гоффа:

$$9 = \gamma^{\frac{20}{10}} \text{ или } 9 = \gamma^2, \text{ откуда } \gamma = 3.$$

Вычисляем, что при повышении температуры от 40 до 70°C скорость реакции увеличивается в 81 раз:

$$v_2/v_1 = 3^{\frac{70-40}{10}} = 3^3 = 81$$

Во столько же раз уменьшится скорость при понижении температуры на те же 30 градусов от 80 до 50°C.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и дает разумные оценки только в узком интервале температур. Точную зависимость, которая связывает константу скорости с температурой, дает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), E_A – энергия активации, кДж/моль, $R = 8,31$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К. Символ *exp* (экспонент) употребляют для более удобной записи показательной (экспоненциальной) функции: $\exp z = e^z$. Вспомним, что константа скорости k равна скорости реакции v при единичных, а значит – постоянных, концентрациях реагентов. Таким образом, выбор именно k в качестве зависимой переменной в уравнении (7) позволяет автоматически исключить влияние концентраций при рассмотрении влияния на скорость реакции температуры.

Частотный фактор характеризует частоту столкновений частиц реагирующих веществ, а также вероятность их благоприятной для взаимодействия ориентации при столкновении. Элементарный акт

химического взаимодействия протекает отнюдь не при всяком столкновении частиц. Необходимо, чтобы они обладали определенной избыточной энергией по сравнению со средней тепловой энергией частиц RT при данной температуре. Эта избыточная энергия называется энергией активации E_A . Она необходима для того, чтобы сталкивающиеся частицы могли образовать активированный комплекс – группировку частиц в переходном состоянии, когда разрываются старые и образуются новые химические связи.

Множитель $\exp(-E_A/RT)$, который называют *фактором Больцмана*, как раз и показывает долю частиц с необходимой дополнительной энергией E_A по сравнению со средней энергией теплового движения, имеющей порядок RT .

Уравнение Аррениуса имеет простой физический смысл: скорость реакции равна числу сталкивающихся в единицу времени частиц, умноженной на долю частиц, обладающих при данной температуре избыточной энергией E_A , необходимой для образования активированного комплекса.

Линеаризованная форма уравнения Аррениуса получается логарифмированием уравнения (7):

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_A}{2,303 \cdot RT} \quad (8)$$

где $1/\lg e = \ln 10 = 2,303$ – модуль перехода от десятичных к натуральным логарифмам.

Пример 7. Рассчитать энергию активации, если при возрастании температуры от 500 до 1000 К константа скорости реакции увеличивается в 100 раз.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса в логарифмической форме для температур T_1 и T_2 :

$$\lg k_1 = \lg k_0 - \frac{E_A}{2,303 \cdot RT_1}$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{E_A}{2,303 \cdot RT_2}$$

Чтобы найти логарифм отношения $\frac{k_2}{k_1}$ отнимем первое уравнение из

второго:

$$\lg k_2 - \lg k_1 = -\frac{E_A}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Найдем величину E_A из этого выражения:

$$E_A = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \cdot 2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Вычисляем:

$$E_A = \frac{\lg(100) \cdot 2,303 \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot 1000}{1000 - 500} = 38200 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

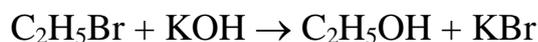
$$\text{Ответ: } E_A = 38200 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 38,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

По данным экспериментальных серий энергию активации удобнее вычислять графическим методом. Как видно из линеаризованной формы уравнения Аррениуса (8), в координатах $\lg k - 1/T$ (эти координаты называют *аррениусовскими*) зависимость константы скорости от температуры изображается прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой на вертикальной оси при $(1/T) = 0$, равен $\lg k_0$, а наклон прямой пропорционален энергии активации:

$$\text{tg} \alpha = -\frac{E_A}{2,303 \cdot R} \quad (9)$$

Следующий пример иллюстрирует обработку серии экспериментальных данных для нахождения энергии активации.

Пример 8. Реакция между этилбромидом и щелочью в водном растворе:



протекает по второму порядку. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель по следующим экспериментальным данным:

Опыт	1	2	3	4	5
Температура, °C	25	30	35	40	45
k , л/(моль·с)	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$

Решение. Для построения аррениусовского графика вычисляем значения $\lg k$, абсолютной T и обратной температуры $10^3/T$ (для удобства, чтобы не иметь дело с малыми величинами с несколькими нулями после запятой, умножаем $1/T$ на 10^3)

Опыт	1	2	3	4	5
T , К	298	303	308	313	318
$10^3/T$, К ⁻¹	3,36	3,30	3,25	3,19	3,14
$\lg k$	-4,056	-3,796	-3,553	-3,301	-3,046

Наносим на график $\lg k - 10^3/T$ экспериментальные точки (рис.3), через которые проводим прямую линию.

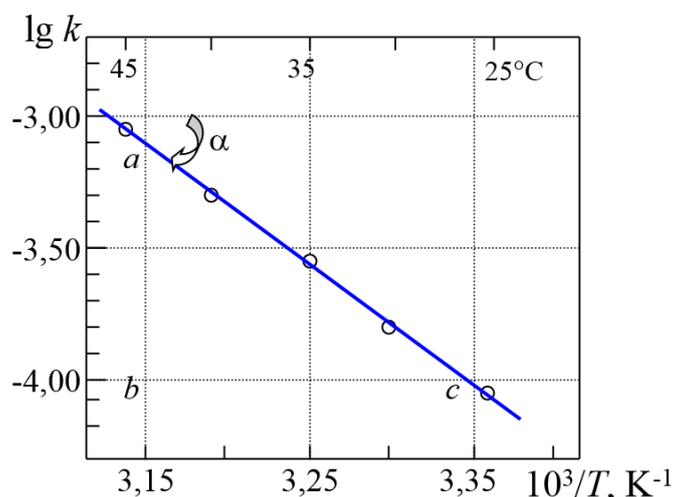


Рис.3. Аррениусовский график для температурной зависимости константы скорости (пример 8)

Точки ложатся на прямую линию без значительных отклонений – температурная зависимость скорости изучаемой реакция хорошо описывается уравнением Аррениуса.

Определяем наклон прямой:

$$\operatorname{tg}\alpha = -(ab/bc) = -0,89/(0,195 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}) = -4,56 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

Аррениусовская система координат является примером не обычного геометрического, а функционального математического пространства. Поэтому соотношение длин отрезков, например, тангенс угла наклона может быть размерной величиной.

Энергию активации E_A рассчитываем из уравнения (9) по найденной величине наклона:

$$E_A = -2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg}\alpha = -2,303 \cdot 8,31 \cdot (-4560) \cong 87300 \text{ Дж/моль}.$$

Определение предэкспоненциального множителя k_0 графически – экстраполяцией прямой до пересечения с осью при $(1/T) = 0$ в данном случае неудобно из-за значительной удаленности такой оси от поля графика. Выполним численный расчёт, используя уравнение (5) и найденное значение энергии активации. Т.к. все экспериментальные точки достаточно хорошо «легли на прямую», можно воспользоваться данными любого из опытов, например, пятого.

$$\operatorname{lg}k_0 = \operatorname{lg}k + \frac{E_A}{2,303 \cdot RT}$$

$$\operatorname{lg}k_0 = -3,046 + \frac{87300}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 318} = 11,302$$

откуда:

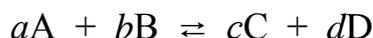
$$k_0 = 10^{11,302} = 2,00 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Химические реакции могут протекать обратимо и необратимо. *Необратимые реакции* протекают «до конца» – т.е. до полного исчерпания

по крайней мере одного из реагентов. *Обратимые реакции* могут протекать как в прямом, так и обратном направлении. Все гомогенные реакции относятся к обратимым. Такие реакции, как и все процессы в природе, протекают самопроизвольно до достижения системой нового состояния равновесия. *Химическое равновесие* имеет динамический характер: *в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции одинаковы.*

При равновесии концентрации всех веществ связаны между собой выражением, которое называется *константой равновесия*. При изменении концентрации любого из реагирующих веществ изменяются концентрации и всех других. В результате система переходит к новому состоянию равновесия. В этом случае говорят о *смещении равновесия*. Однако во всех таких случаях величина константы равновесия остается неизменной.

Для обратимой реакции общего вида



константа равновесия K записывается так:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (10)$$

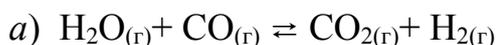
Равновесные концентрации участников реакции принято обозначать квадратными скобками, заключающими формулу этого вещества: $[A]$, $[B]$.

Соотношение (10) выражает *закон действующих масс для химического равновесия*. В отличие от кинетического равновесия, запись выражения для константы равновесия K одинаково справедлива для любых реальных реакций, как элементарных одностадийных, так и многостадийных.

Константа равновесия не зависит от концентрации, наличия или количества катализатора, а определяется природой участников реакции и зависит от температуры.

Константа равновесия является количественной мерой состояния равновесия. При $K \approx 1$ концентрации реагентов и продуктов в равновесной смеси одного порядка величины, приблизительно одинаковы. При $K \gg 1$ в такой смеси преобладают продукты (равновесие смещено вправо), а при $K \ll 1$ преобладают исходные вещества (равновесие смещено влево). Если величина константы равновесия очень велика, $K \gg \gg 1$, в равновесной смеси концентрации исходных веществ могут быть настолько малы, что их нельзя определить с помощью самых чувствительных приборов. В этом случае говорят, что реакция практически необратима. Наоборот, при $K \ll \ll 1$ считают, что реакция практически не протекает.

Пример 9. Напишите выражения для констант равновесия реакций:



Решение. Обратимая реакция (а) – гомогенная. Если участниками реакции являются газы, в выражение для константы равновесия вместо концентраций можно подставлять парциальные давления. Такое выражение обозначают K_p в отличие от константы K_c , выражаемую через концентрации. Итак:

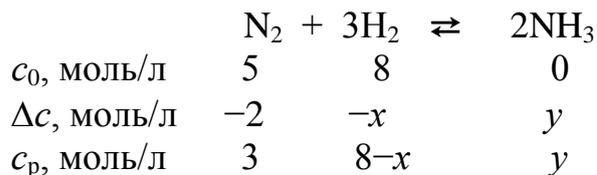
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}, \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}$$

Гетерогенная реакция (б) может протекать обратимо при условии, что графит взят в достаточном избытке. В случае гетерогенных реакций концентрации твердых веществ не включают в выражение константы равновесия, так как они остаются постоянными при любых смещениях равновесия. Итак, для реакции (б):

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}, \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Пример 10. При некоторой температуре в сосуде емкостью 1 л смешали 5 моль N_2 и 8 моль H_2 . К моменту достижения равновесия реакции прореагировало 2 моль N_2 . Вычислите константу равновесия реакции при этой температуре.

Решение. Обозначим начальные концентрации через c_0 , равновесные c_p , а изменения концентраций при достижении равновесия как $\Delta c = c_p - c_0$. Аналогично примеру 4, запишем под формулами участников реакции молярные количества веществ, известные из условий задачи, а также те неизвестные величины (x и y), которые необходимо найти:



Примите во внимание, что по условию задачи начальная концентрация продукта реакции – аммиака – равна нулю. Для исходных веществ $\Delta c < 0$ (их концентрация уменьшается), а для продуктов – $\Delta c > 0$ (концентрация растет).

Определяем, сколько моль водорода прореагирует с 2 моль азота до достижения равновесия реакции и сколько моль аммиака образуется к этому моменту. Согласно стехиометрии реакции:

$$x = -\Delta c(\text{H}_2) = (3:1) \times 2 = 6 \text{ моль},$$

$$y = \Delta c(\text{NH}_3) = (2:1) \times 2 = 4 \text{ моль}.$$

Далее находим равновесные концентрации всех участников реакции (в данном случае они совпадают с числами молей, т.к. объем сосуда равен одному литру):

$$c_p = c_0 + \Delta c,$$

$$c_p(\text{N}_2) = 5 + (-2) = 3 \text{ моль/л},$$

$$c_p(\text{H}_2) = 8 + (-6) = 2 \text{ моль/л},$$

$$c_p(\text{NH}_3) = 0 + 4 = 4 \text{ моль/л}.$$

Подставляем рассчитанные численные значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия и рассчитываем ее величину:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{4^2}{3 \cdot 2^3} = \frac{16}{24} = 0,67 \text{ л}^2/\text{моль}^2.$$

Равновесие – наиболее устойчивое состояние системы при данных условиях. Самопроизвольный выход системы из состояния равновесия невозможен. Чтобы вывести систему из состояния равновесия необходимо изменить термодинамические условия, при которых это состояние установилось. После этого система стремится самопроизвольно перейти в новое состояние равновесия, наиболее устойчивое при новых условиях. Такой переход называют *смещением равновесия*.

Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле Шателье*:

Если на систему в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

В соответствии с принципом Ле Шателье:

- нагревание смещает равновесие в сторону эндотермической, а охлаждение – экзотермической реакции;
- повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, по которой образуется меньшее количество газов (что приводит к снижению давления), а снижение давления – в противоположном направлении;
- дополнительное введение в систему любого из участников реакции смещает равновесие в сторону снижения его концентрации.

Пример 11. Определите направление смещения равновесия реакции:



- а) при повышении давления;
- б) при повышении температуры;
- в) при введении в систему дополнительного количества SO_3 .

Решение. а) В левой части уравнения три молекулы газа (две молекулы SO_2 и одна молекула O_2), а справа – две (две молекулы SO_3). Следовательно, повышение давления смещает равновесие вправо, в

сторону прямой реакции. В ходе прямой реакции давление падает, что и ослабляет внешнее воздействие.

б) Судя по знаку энтропии, прямая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), а обратная – эндотермическая ($\Delta H > 0$). При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, противодействующей росту температуры, т.е. влево.

в) При повышении концентрации SO_3 увеличивается скорость обратной реакции, для которой SO_3 – исходное вещество. Равновесие смещается влево.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Для реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ запишите кинетическое уравнение и определите, как изменится скорость реакции, если:

- увеличить концентрацию NO в 3 раза;
- увеличить давление в системе в 3 раза;
- увеличить объем системы в 2 раза.

Ответ: увеличится в 9 раз;
увеличится в 27 раз;
уменьшится в 8 раз.

2. Рассчитайте, как изменится скорость реакции окисления углерода до углекислого газа, если давление кислорода увеличить в 4 раза.

Ответ: увеличится в 4 раза.

3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 100° , если ее температурный коэффициент равен двум?

Ответ: в 1024 раза.

4. Известно, что некоторая химическая реакция при 100°C протекает за 30 минут. Температурный коэффициент ее равен двум. Рассчитайте время протекания реакции при 50°C и при 150°C .

Ответ: 16 час.; 56,4 с.

5. Спустя некоторое время τ после начала реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ концентрации веществ составили: $c_\tau(\text{N}_2) = 0,03$ моль/л; $c_\tau(\text{H}_2) = 0,01$ моль/л; $c_\tau(\text{NH}_3) = 0,008$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода. Как изменилась скорость реакции за этот промежуток времени?

Ответ: 0,034 моль/л; 0,022 моль/л;
уменьшилась в 12 раз.

6. Начальные концентрации реагентов реакции $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ составили: $c_0(\text{CO}) = 0,04$ моль/л, $c_0(\text{O}_2) = 0,06$ моль/л. Константа скорости равна $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{с}$. Рассчитайте начальную скорость реакции и скорость спустя некоторое время, когда концентрация CO уменьшилась на $0,02$ моль/л.

Ответ: $3,84 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с); $8 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

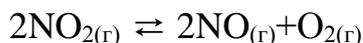
7. Напишите выражение константы равновесия для процесса диссоциации углекислого газа по уравнению: $2\text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, возможного в условиях взрыва в шахте. Как влияют увеличение давления и температуры на это равновесие?

8. Для обратимой реакции:



напишите выражение константы равновесия и укажите направление смещения равновесия при: а) увеличении температуры; б) уменьшении давления; в) увеличении концентрации CO.

9. При некоторой температуре равновесие в системе



установилось при таких концентрациях: $c_{\text{р}}(\text{NO}_2) = 0,04$ моль/л, $c_{\text{р}}(\text{NO}) = 0,012$ моль/л. В исходной реакционной смеси находился только оксид азота(IV). Рассчитайте исходную концентрацию NO_2 , равновесную концентрацию кислорода и константу равновесия реакции.

Ответ: $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $5,4 \cdot 10^{-4}$.

10. Вычислить константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если известно, что начальная концентрация N_2O_4 равнялась 0,06 моль/л, до установления равновесия продиссоциировало 30% этого соединения, а NO_2 в исходной реакционной смеси отсутствовал. *Ответ:* $3,09 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

10. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы – гомогенные системы, состоящие из двух или больше компонентов, состав которых в определенных пределах (часто – весьма значительных) может непрерывно изменяться.

Количественный состав растворов выражается их концентрацией, которая показывает количество одного из образующих раствор компонентов (обычно – растворенного вещества) в определенном количестве раствора или растворителя.

Введем условные обозначения: m – масса раствора, m_1 – масса растворителя, m_2 – масса растворенного вещества, V – объем раствора, ω – массовая доля, N – мольная доля; концентрации: $C_{\%}$ – процентная; C_M – молярная, C_m – моляльная, C_H – нормальная (эквивалентная), M – молярная масса вещества, $M_{\text{эКВ}}$ – молярная масса эквивалента вещества. Индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 – к растворенному веществу.

Чтобы решать разнообразные задачи по концентрации растворов, надо твердо знать смысл каждого способа выражения концентрации.

Массовую концентрацию раствора выражают либо в долях единицы, либо в процентах.

Массовая доля есть отношение массы растворенного вещества к массе раствора

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

Процентная массовая концентрация представляет собой массовую долю, выраженную в процентах

$$C_{\%} = \omega \cdot 100\%$$

Молярная концентрация показывает число моль растворенного вещества (n_2) в одном литре раствора

$$C_M = \frac{n_2}{V(\text{л})} \text{ (моль/л),}$$

где $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$. Размерность молярной концентрации принято обозначать

также М. Например, 0,1 М = 0,1 моль/л (децимолярный раствор).

Моляльная концентрация показывает число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя

$$C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{n_2 \cdot 1000}{m_1(\text{г})} \text{ (моль/кг).}$$

Нормальная концентрация показывает число моль эквивалентов растворенного вещества $n_{\text{ЭКВ}}$ в одном литре раствора

$$C_H = \frac{n_{2\text{ЭКВ}}}{V} \text{ (моль/л),}$$

где $n_{2\text{ЭКВ}} = \frac{m_2}{M_{2\text{ЭКВ}}}$. Размерность нормальной концентрации принято также

обозначать буквой «н.». Например, 0,1 н. – децинормальный раствор.

Мольная доля равна отношению числа молей одного компонента (n_i) к сумме всех компонентов раствора

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^a n_i},$$

где $\sum_{i=1}^a n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_a$.

Если в растворителе растворено только одно вещество, то мольная доля растворенного вещества равна $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, а мольная доля

растворителя $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$. Тогда $N_1 + N_2 = 1$.

Пример 1. В 104 г воды растворили 49 г серной кислоты. Плотность полученного раствора $\rho = 1,24$ г/мл. Вычислить массовую процентную, молярную, моляльную, нормальную концентрации данного раствора, а также мольные доли кислоты и воды в этом растворе. Сколько мл данной кислоты потребуется для нейтрализации 50 мл 0,1 н. раствора щелочи?

Решение. а) *Вычисление массовой концентрации.* Зная смысл различных способов выражения концентрации, нетрудно догадаться, что в данном случае для вычислений надо знать массу растворенного вещества m_2 (49 г) и массу раствора m ($104 + 49 = 153$ г). Следовательно:

$$\omega = \frac{49}{153} = 0,320, \text{ а } C_{\%} = 0,320 \cdot 100 = 32,0\%.$$

б) *Вычисление молярной концентрации.* Для ее вычисления необходимо знать число моль кислоты n_2 и объем раствора в литрах V

$$n_2 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{49}{98} = 0,5 \text{ моль}; \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{153}{1,24} = 123 \text{ мл} = 0,123 \text{ л};$$

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,5}{0,123} = 4,07 \text{ моль/л.}$$

в) *Вычисление моляльной концентрации.* Нужно знать массу растворителя (m_1) и число моль растворенного вещества (n_2). Масса растворителя указана в условии задачи (104 г), а число моль кислоты было вычислено в предыдущем действии (0,5 моль). Следовательно, моляльная концентрация $C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{0,5}{0,104} = 4,81 \text{ моль/кг}$.

г) *Вычисление нормальной концентрации.* Для ее вычисления надо знать объем раствора (V) и число моль эквивалентов растворенного вещества ($n_{2\text{экв}}$). Объем раствора был вычислен во втором действии ($V = 0,123$ л), а число моль эквивалентов серной кислоты равно:

$$n_{2\text{экв}} = \frac{m_2}{M_{2\text{экв}}} = \frac{49}{49} = 1 \text{ моль},$$

где $M_{2\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов H_2SO_4 , равная $M_{2\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$.

Тогда нормальная концентрация раствора $C_n = \frac{1}{0,123} = 8,13 \text{ моль/л}$.

д) *Вычисление мольных долей.* Для вычисления мольной доли компонента в растворе надо знать число моль данного компонента и общее число моль в растворе, т.е. в данном случае надо знать число моль кислоты (n_2) и число моль воды (n_1). Число моль кислоты было вычислено во втором действии и равно $n_2 = 0,5$ моль, а число моль воды:

$$n_1 = \frac{m_1(\text{H}_2\text{O})}{M_1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{104}{18} = 5,78 \text{ моль}.$$

Следовательно, мольная доля кислоты

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,5}{5,78 + 0,5} = 0,0796.$$

Мольная доля растворителя – воды

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,78}{5,78 + 0,5} = 0,9204.$$

Мольную долю растворителя можно рассчитать иначе:

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0796 = 0,9204.$$

е) *Вычисление объема кислоты для нейтрализации щелочи.* Такие вычисления основаны на законе эквивалентов, согласно которому числа моль эквивалентов взаимодействующих веществ должны быть

одинаковыми. Так как нормальная концентрация $C_H = \frac{n_{2\text{экв}}}{V}$, то число

моль эквивалентов $n_{\text{экв}} = V \cdot C_H$. Следовательно, для одного раствора $n'_{\text{экв}} = V_1 \cdot C_{H_1}$, а для другого – $n''_{\text{экв}} = V_2 \cdot C_{H_2}$. По закону эквивалентов

$$V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}$$

где V_1 и V_2 – объемы взаимодействующих растворов, а C_{H_1} и C_{H_2} – их нормальные концентрации.

В рассматриваемом примере примем, что первым раствором является кислота, а другим – щелочь. Подставляя соответствующие значения в выведенное выше равенство, получим:

$$V_1 \cdot 8,13 = 50 \cdot 0,1.$$

Отсюда

$$V_1 = \frac{50 \cdot 0,1}{8,13} = 0,615 \text{ мл}.$$

Пример 2. Вычислить молярную, моляльную и нормальную концентрации, а также мольные доли компонентов в 10% растворе нитрата бария, плотность которого 1,09 г/мл.

Решение. а) *Вычисление молярной концентрации.* При вычислении C_M расчет удобно вести на 1 л (1000 мл) раствора. Так как $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$, то

вначале надо найти массу растворенного вещества (m_2) в выбранном объеме раствора. Молярная масса $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $M_2 = 261$ г/моль. Масса 1 л раствора $m = 1000 \cdot 1,09 = 1090$ г, а m_2 составляет 10% от массы раствора, т.е. $m_2 = 1090 \cdot 10/100 = 109$ г.

Следовательно, $n_2 = \frac{109}{261} = 0,418$ моль и $C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,418}{1} = 0,418$ моль/л.

б) *Вычисление моляльной концентрации.* Для этого надо вычислить число моль растворенного вещества и массу растворителя, приходящиеся на одно и то же количество раствора. В предыдущем действии было

найденно, что масса 1 л данного раствора $m = 1090$ г и в нем содержится 109 г или 0,418 моль растворенного вещества. Масса растворителя:

$$m_1 = m - m_2, \quad \text{т.е. } m_1 = 1090 - 109 = 981 \text{ г} = 0,981 \text{ кг.}$$

$$\text{Следовательно: } C_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{0,418}{0,981} = 0,426 \text{ моль/кг} .$$

в) *Вычисление нормальной концентрации.* Задача сводится к вычислению числа моль эквивалентов $n_{\text{эКВ}2}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ в одном литре раствора. Масса соли m_2 в одном литре раствора равна 109 г. Молярная масса эквивалента $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ равна:

$$M_{\text{эКВ}2} = f_{\text{эКВ}2} \cdot M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{1}{2} \cdot 261 = 130,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\text{Следовательно, } n_{\text{эКВ}2} = \frac{m_2}{M_{\text{эКВ}2}} = \frac{109}{130,5} = 0,84 \text{ моль}, \text{ а } C_H = 0,84 \text{ моль/л.}$$

г) *Вычисление мольных долей* $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и воды в растворе (N_2 и N_1). Задача сводится к вычислению числа моль соли (n_2) и числа моль воды (n_1) в растворе.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} .$$

Так как в 100 г 10%-ного раствора $m_2 = 10$ г, а $m_1 = 90$ г, то

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}, \quad n_2 = \frac{10}{261} = 0,038 \text{ моль} .$$

$$\text{Следовательно, } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,038}{5 + 0,038} = 0,0076,$$

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0076 = 0,9924.$$

При рассмотрении свойств растворов неэлектролитов необходимо помнить, что неэлектролиты — это вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток.

В растворах неэлектролита растворенное вещество находится в виде молекул. Поэтому концентрация частиц в растворах неэлектролита зависит от числа растворенных молекул (N).

Важной физико-химической характеристикой растворов является давление пара над раствором.

Если обозначить давление насыщенного пара над чистым растворителем P_0 , то над раствором давление насыщенного пара растворителя будет понижаться.

Разность $\Delta P = (P_0 - P)$ показывает *абсолютное понижение давления* пара растворителя над раствором. Отношение $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$ называется

относительным понижением давления пара растворителя над раствором.

По закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равняется мольной доле растворенного вещества, то есть

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

или

$$\Delta P = P_0 \cdot N_2 = P_0 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где n_1 и n_2 – число моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

Со снижением давления пара растворителя над раствором непосредственно связаны такие свойства как температура кипения и температура замерзания (кристаллизации) раствора.

По закону Рауля повышение температуры кипения (Δt_k) и понижение температуры кристаллизации (Δt_3) растворов неэлектролитов прямо пропорциональны моляльной концентрации C_m растворенного вещества:

$$\Delta t_k = K_3 \cdot C_m$$

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m,$$

где K_3 и K_k являются коэффициентами пропорциональности, которые называются так: K_3 – эбуллиоскопическая константа, K_k – криоскопическая константа, которые равны, соответственно, повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания одномоляльного раствора. Например, для воды $K_3 = 0,52$ К·кг/моль, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль.

Пример 3. В 200 г воды растворили 18 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации полученного раствора, а также давление водяного пара над этим раствором при 20°C , если давление насыщенного пара над водой при данной температуре 17,53 мм рт. ст.

Решение. а) *Вычисление температуры кипения раствора.* Для этого следует использовать зависимость повышения точки кипения раствора от его концентрации, а именно (карбамид – неэлектролит)

$$\Delta t_k = K_3 \cdot C_m.$$

Вычислим C_m :

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Молярная масса карбамида $M_2 = 60$ г/моль.

$$C_m = \frac{18 \cdot 10^3}{60 \cdot 200} = 1,5 \text{ моль/кг}.$$

Эбуллиоскопическая константа K_3 для воды равна $0,52$ К·кг/моль. Следовательно:

$$\Delta t_k = 0,52 \cdot 1,5 = 0,78 \text{ К} = 0,78^\circ\text{C},$$

$$t_k = t_k^* + \Delta t_k = 100 + 0,78 = 100,78^\circ\text{C}.$$

где $t_k^* = 100^\circ\text{C}$ – температура кипения чистого растворителя.

б) *Вычисление температуры кристаллизации раствора.* Для этого следует использовать зависимость понижения температуры кристаллизации раствора от его концентрации

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m.$$

Так как $C_m = 1,5$ моль/кг, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль, то

$$\Delta t_3 = 1,86 \cdot 1,5 = 2,79^\circ.$$

Отсюда

$$t_3 = t_3^* - \Delta t_3 = 0 - 2,79 = -2,79^\circ\text{C}.$$

где $t_3^* = 0^\circ\text{C}$ – температура замерзания чистого растворителя.

в) *Вычисление давления пара растворителя над раствором* в данном случае удобно проводить по закону Рауля в виде

$$P = P_o \cdot N_1.$$

По условию задачи $P_o = 17,53$ мм рт.ст. Вычислим молярную долю N_1 воды в растворе:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{200}{18} = 11,11 \text{ моль},$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{18}{60} = 0,3 \text{ моль},$$

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{11,11}{11,11 + 0,3} = 0,974.$$

Следовательно

$$P = P_o \cdot N_1 = 17,53 \cdot 0,974 = 17,07 \text{ мм рт.ст.}$$

Пример 4. Раствор, содержащий 4,5 г неизвестного вещества в 500 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Измерения показывают, что электропроводность этого раствора невысока. Вычислить молярную массу растворенного вещества. Для воды $K_k = 1,86$ К·кг/моль.

Решение. По закону Рауля понижение температуры замерзания раствора

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m = K_k \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}$$

Найдем молярную массу растворенного вещества

$$M_2 = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t_3 \cdot m_1}.$$

где $\Delta t_3 = t_3^* - t_3 = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ$.

$$M_2 = \frac{1,86 \cdot 4,5 \cdot 10^3}{0,279 \cdot 500} = 60 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. В 200 г бензола растворили 30 г уксусной кислоты. Температура кристаллизации полученного раствора $-7,25^\circ\text{C}$. Вычислить

криоскопическую константу бензола, если известно, что точка плавления бензола равна $5,5^{\circ}\text{C}$.

Решение. Используем взаимосвязь между понижением температуры кристаллизации раствора и его моляльной концентрацией:

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m.$$

Вычислим Δt_3

$$\Delta t_3 = 5,5 - (-7,25) = 12,75^{\circ}.$$

Вычислим C_m

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Так как $M_2 = M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль, то

$$C_m = \frac{30 \cdot 10000}{60 \cdot 200} = 3,5 \text{ моль/кг}.$$

Следовательно

$$K_k(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{\Delta t_3}{C_m} = \frac{12,75}{2,5} = 5,1 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. В 253 г воды растворили 147 г серной кислоты. Плотность полученного раствора $\rho = 1,2$ г/мл. Вычислить массовую, молярную и моляльную концентрации данного раствора.

Ответ: 37,75%; 4,52 моль/л; 5,93 моль/кг.

2. Определить массы хлорида калия KCl и воды, необходимые для приготовления 500 г раствора концентрацией 14%.

Ответ: 70 г; 430 г.

3. Какой объем 14%-го (по массе) раствора HCl ($\rho=1,07$ г/мл) потребуется для полного растворения: а) 24,3 г Mg? б) 27,0 г Al?

Ответ: а) 487,3 мл; б) 731,0 мл.

4. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты было израсходовано 8 мл раствора NaOH. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?

Ответ: 10 г.

5. Рассчитать моляльную концентрацию хлорида магния в подземных водах, если известно, что его процентная концентрация составляет 1%.

Ответ: 0,1 моль/кг.

6. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. Как понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Ответ: на 54 Па.

7. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па? *Ответ: 55,2 г.*

8. Вычислить процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, зная, что этот раствор кипит при $100,26^\circ$. *Ответ: 8,3%*

9. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г H_2O , кристаллизуется при $-0,465^\circ$. Вычислить молярную массу растворенного вещества. *Ответ: 342 г/моль.*

10. Вычислить температуру кипения 15%-го водного раствора пропилового спирта C_3H_7OH . *Ответ: $101,5^\circ C$.*

11. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролитами называются вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Электролитами являются соли, кислоты и основания.

Электролитической диссоциацией называется самопроизвольный процесс распада вещества в растворе или в расплаве на ионы.

Количественно электролитическая диссоциация может быть охарактеризована степенью диссоциации α , которая показывает долю молекул в растворе, распавшихся на ионы. Степень диссоциации может иметь значения от 0 до 1 (от 0 до 100%). В зависимости от величины α электролиты условно делят на сильные и слабые.

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью. К ним относятся все соли (кроме некоторых солей ртути), гидроксиды щелочных, щелочноземельных и некоторых других (Tl, La) металлов, сильные кислоты (например, HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$).

Слабыми являются электролиты, для которых $\alpha \ll 1$. К слабым электролитам относятся H_2O , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN, CH_3COOH и многие другие органические кислоты, NH_4OH , а также гидроксиды большинства металлов, кроме перечисленных выше.

При составлении уравнения диссоциации сильных электролитов вместо знака равенства можно писать одну стрелку, направленную вправо, например:



Обратимость процесса диссоциации слабых электролитов необходимо отражать при составлении уравнений диссоциации, например:



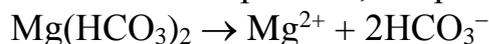
Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает по стадиям (ступенчатая диссоциация), например:



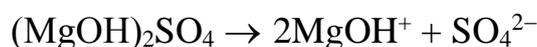
или



Обратите внимание, что кислые и основные соли, образованные слабыми кислотами или слабыми основаниями, вначале диссоциируют как сильные электролиты, а затем образовавшиеся кислотные или основные остатки диссоциируют как слабые электролиты, например:



или

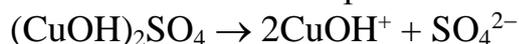


Пример 1. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов: H_2S , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, K_2SO_4 .

Решение. а) Так как раствор H_2S в воде является слабой двухосновной кислотой, то ее диссоциация протекает ступенчато:



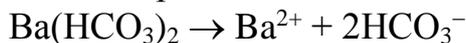
б) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль, образованная слабым основанием. Она вначале диссоциирует как сильный электролит:



а затем обратимо диссоциирует слабый электролит CuOH^+ :



в) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ – кислая соль слабой угольной кислоты. Также вначале диссоциирует как сильный электролит:



Потом обратимо диссоциирует слабый электролит HCO_3^- :



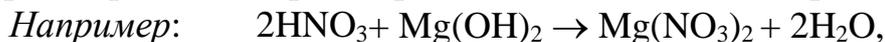
г) K_2SO_4 – нормальная соль сильной кислоты и сильного основания, будет диссоциировать в одну стадию:



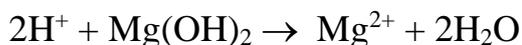
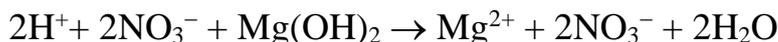
Суть реакций, протекающих в растворах электролитов, отражают молекулярно-ионные уравнения. Для их составления следует ориентироваться на следующие положения:

а) в виде ионов записываются только сильные электролиты, хорошо растворимые в данном растворителе;

б) в виде молекул записываются слабые электролиты, осадки (малорастворимые и нерастворимые вещества) и газообразные вещества.

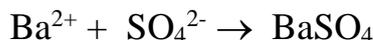


где HNO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – сильные электролиты, поэтому при составлении молекулярно-ионного уравнения записываем их в виде ионов, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2O – слабые электролиты, оставляем их в молекулярном виде:

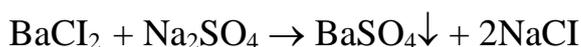
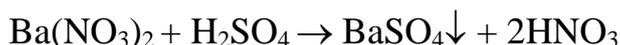


Из сокращенного ионного уравнения видно, что нитрат-ионы NO_3^- не принимают участия в реакции. Эта реакция гетерогенная, реагируют малорастворимое вещество $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и ионы H^+ в растворе.

Пример 2. Составьте несколько молекулярных уравнений, соответствующих молекулярно-ионному:



Решение. При составлении молекулярного уравнения катион Ba^{2+} нужно взять в виде растворимого вещества, являющимся сильным электролитом. Это может быть основание или соль. Аналогичное требование для SO_4^{2-} , это может быть кислота или растворимая соль.



Покажите, что задача решена верно, составив молекулярно-ионное уравнение для каждого из написанных трех молекулярных.

Как следует из стехиометрии процесса диссоциации, концентрация ионов в растворе ($C_{\text{и}}$) равна произведению молярной концентрации электролита ($C_{\text{М}}$) на степень диссоциации (α) и на число ионов данного вида (ν), образующихся из одной молекулы электролита

$$C_{\text{и}} = C_{\text{М}} \cdot \alpha \cdot \nu.$$

Пример 3. Вычислить концентрацию катионов и анионов в 0,1 М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если $\alpha = 80\%$.

Решение. Составим уравнение диссоциации растворимой соли:



Так как для катионов $\nu = 2$, а для анионов $\nu = 3$, то

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,1 \cdot 0,8 \cdot 2 = 0,16 \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \cdot 0,8 \cdot 3 = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Равновесие процесса диссоциации



характеризуется константой равновесия, которая в этом случае носит специальное название – константа диссоциации $K_{\text{Д}}$

$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n}{[\text{A}_m\text{B}_n]} \quad (7)$$

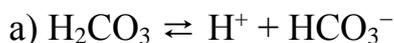
Например, для уксусной кислоты, диссоциирующей по схеме



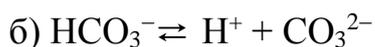
$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

При ступенчатой диссоциации каждая ступень характеризуется своим значением $K_{\text{Д}}$, причем для каждой последующей ступени $K_{\text{Д}}$ всегда меньше, чем для предыдущей.

Например, для угольной кислоты известны два значения $K_{\text{Д}}$ (при 25°C):



$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$



$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Равновесию суммарного процесса диссоциации



соответствует константа диссоциации

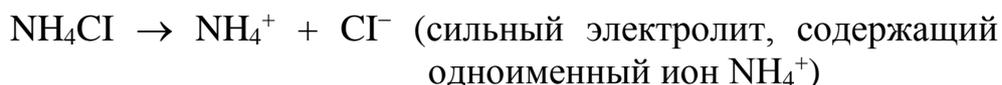
$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,16 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

которая равна произведению ступенчатых констант диссоциации:

$$K_{\text{Д}} = K_{\text{Д}_1} \cdot K_{\text{Д}_2}.$$

Ионные равновесия, которые устанавливаются в растворах слабых электролитов, можно, согласно принципу Ле Шателье, смещать, добавляя раствор сильного электролита, содержащего одноименный ион:





Вследствие добавления NH_4Cl в растворе увеличивается концентрация NH_4^+ . При увеличении концентрации продуктов равновесие смещается влево, в сторону недиссоциированных молекул NH_4OH . При этом степень диссоциации α слабого электролита уменьшается.

Количество частиц (ионов и молекул) в растворе электролита всегда больше числа растворенных молекул.

В процессе электролитической диссоциации общее число частиц (молекул или ионов) N' – увеличивается в i раз, то есть $i = \frac{N'}{N}$.

Это число i называется *изотоническим коэффициентом*. Степень диссоциации α и изотонический коэффициент i связаны соотношением:

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где n – общее число частиц, на которые распадается молекула электролита.

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов (при одинаковой их моляльности) взаимосвязаны между собой через изотонический коэффициент i :

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_k}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}.$$

где $\Delta P, \Delta t_k, \Delta t_3$ – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания для раствора неэлектролита, $\Delta P', \Delta t'_k, \Delta t'_3$ – эти же характеристики для раствора электролита.

Пример 4. Рассчитайте, при какой температуре начнется кристаллизация раствора 3,4 г хлорида цинка в 500 г воды, если степень диссоциации соли 78,5%.

Решение. По закону Рауля для температуры замерзания раствора электролита

$$\Delta t'_3 = i \cdot K_k \cdot C_m.$$

Вычислим i . По уравнению диссоциации



общее число ионов, на которые распадается молекула соли, $n = 3$, следовательно

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,785 \cdot (3 - 1) = 2,57.$$

Моляльная концентрация (молярная масса соли $M_2 = 136$ г/моль):

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1} = \frac{3,4 \cdot 1000}{136 \cdot 500} = 0,05 \text{ моль/кг}.$$

Для воды $K_K = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$. Понижение температуры замерзания раствора электролита

$$\Delta t_3' = 2,57 \cdot 1,86 \cdot 0,05 = 0,239 \text{ К}$$

Раствор электролита будет замерзать при температуре:

$$t_3' = t_3^* - \Delta t_3' = 0 - 0,239 = -0,239^\circ\text{С}.$$

В растворе слабого бинарного электролита степень диссоциации α можно рассчитывать по *закону разбавления Оствальда*:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}$$

Пример 5. Вычислить молярную концентрацию ионов водорода и не продиссоциировавших молекул в $0,01 \text{ М}$ растворе азотистой кислоты HNO_2 .

Решение. Азотистая кислота – слабый электролит и диссоциирует обратимо:



Из одной молекулы кислоты при диссоциации образуется один ион водорода, $n = 1$. По справочным данным константа диссоциации азотистой кислоты $K_D = 4 \cdot 10^{-4}$.

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = 0,2.$$

Молярная концентрация ионов водорода в растворе:

$$C_M(\text{H}^+) = 0,01 \cdot 0,2 \cdot 1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитываем молярную концентрацию не продиссоциировавших молекул кислоты по формуле:

$$C_M(\text{HNO}_2) = C_M(\text{раствора}) \cdot (1 - \alpha) = 10^{-1} \cdot (1 - 0,2) = 8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Растворимость малорастворимых сильных электролитов характеризуют произведением растворимости (ПР), которое представляет собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе данного электролита.

Так, в насыщенном растворе AgCl устанавливается равновесие



Константа установившегося равновесия

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

или

$$K \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Так как концентрация твердой фазы AgCl величина практически постоянная, то, обозначив $K \cdot [\text{AgCl}]$ через ПР_{AgCl} , получим

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости хлорида серебра.

Чем меньше ПР, тем меньше растворимость вещества. Последнюю можно вычислить по значению ПР.

Пример 7. Вычислите растворимость PbCl_2 в моль/л и г/л, если при 25°C $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль³/л³.

Решение. Составим уравнение диссоциации PbCl_2 и выражение для ПР:

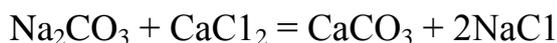


Из уравнения диссоциации видно, что при растворении 1 моль PbCl_2 образуется 1 моль ионов Pb^{2+} и 2 моль ионов Cl^- . Обозначим растворимость PbCl_2 через x (моль/л). Тогда равновесные концентрации ионов $[\text{Pb}^{2+}] = x$, а $[\text{Cl}^-] = 2x$. Подставив эти значения в выражение ПР, получим: $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$, т.е. $4x^3 = 2 \cdot 10^{-5}$. Решив это уравнение, получим $x = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Умножив полученную величину на молярную массу PbCl_2 (молярная масса соли $M(\text{PbCl}_2) = 278$ г/моль), найдем растворимость в г/л: $1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 278 = 473$ г/л.

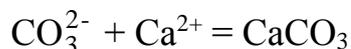
Величины ПР используются для решения вопроса о возможности или невозможности образования осадка при сливании соответствующих растворов. Вещество может выпасть в осадок в том случае, если ожидаемое произведение концентраций ионов данного вещества в растворе окажется больше, чем его ПР.

Пример 8. Определить, выпадет ли осадок CaCO_3 , если смешать равные объемы растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 с концентрациями 10^{-4} моль/л. $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ моль /л.

Решение. Составим уравнение реакции:



или в ионном виде



Очевидно, что в исходных растворах концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$ равны молярной концентрации этих растворов:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Так как смешение равных объемов приведет к увеличению объема в 2 раза и, соответственно, к уменьшению концентрации обоих растворов в 2 раза, то в полученной смеси концентрации ионов равны

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Вычислим ожидаемое произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ в смеси и сравним его с $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Так как $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-9} < \text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$, то в данном случае CaCO_3 в осадок не выпадет.

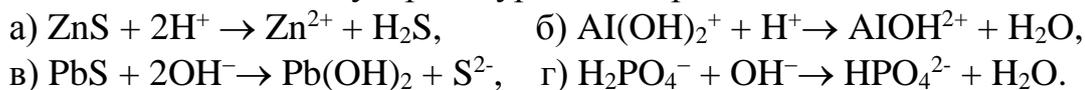
ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Укажите, какие из перечисленных ниже веществ относятся к сильным и слабым электролитам: HCN , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, K_2SO_4 , H_2SiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HNO_3 , CH_3COOH , KOH , NH_4OH , NaF , H_2S .

2. Напишите уравнения диссоциации следующих электролитов: HNO_3 , H_2S , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, NaHSO_4 .

3. Составьте в молекулярном и молекулярно-ионном виде уравнения реакций между: а) гидроксидом цинка и соляной кислотой; б) гидрокарбонатом калия и гидроксидом калия; в) гидроксохлоридом меди(II) и соляной кислотой.

4. На основе каждого из приведенных ниже молекулярно-ионных уравнений составьте молекулярные уравнения реакций:



5. Рассчитать концентрации катионов и анионов в 0,1 М растворе двойной соли $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, если степень диссоциации этой соли 70%.

Ответ: $[\text{NH}_4^+] = 0,07 \text{ моль/л}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,07 \text{ моль/л}$;

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,14 \text{ моль/л}$.

6. Рассчитать молярные концентрации ионов H^+ и недиссоциированных молекул H_2SO_3 в 0,02 М растворе сернистой кислоты. Диссоциацией кислоты по второй степени пренебречь.

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

7. В насыщенном растворе йодида свинца(II) установилось равновесие: $\text{PbI}_{2(\text{т})} \rightleftharpoons (\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-)_{\text{раствор}}$. Какое вещество выпадет в осадок при добавлении йодида калия KI ? Как будет влиять на растворимость

малорастворимого электролита добавление в насыщенный раствор малорастворимой соли сильного электролита, содержащего одноименный ион?

8. Раствор, содержащий 11,1 г CaCl_2 в 310 г воды, кристаллизуется при $-1,68^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли.

Ответ: $\alpha_{\text{каж}} = 90\%$.

9. Растворимость CaCO_3 при 35°C равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитать произведение растворимости этой соли при указанной температуре.

Ответ: $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

10. Будет ли образовываться осадок малорастворимого хромата кальция CaCrO_4 ($\text{ПР}_{\text{CaCrO}_4} = 7,1 \cdot 10^{-4}$) при сливании равных объемов 0,1М растворов CaCl_2 и K_2CrO_4 ?

Ответ: осадок выпадет.

12. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Вода является очень слабым электролитом. Уравнение диссоциации воды обычно записывают так:



Ионное равновесие в воде характеризуется константой диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 22°C $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л, а концентрация воды практически постоянна (т.к. степень диссоциации мала) и равна $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18}$ моль/л.

Следовательно

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot (1000/18) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется ионным произведением воды. С повышением температуры $K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается.

В чистой воде при 22°C

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов H^+ или OH^- характеризует кислотно-щелочную реакцию среды как в самой воде, так и в не слишком концентрированных водных растворах:

в нейтральных растворах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л,

в кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$,

в щелочных растворах $[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$.

Более удобной характеристикой среды является водородный показатель рН или гидроксидный показатель рОН:

$$pH = -\lg[H^+], \quad pOH = -\lg[OH^-].$$

Так как при 22°C $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, то $pH + pOH = 14$:

- ✓ в нейтральных растворах $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, $pOH = -\lg 10^{-7} = 7$;
- ✓ в кислых растворах $pH < 7$, $pOH > 7$;
- ✓ в щелочных растворах $pH > 7$, $pOH < 7$.

Пример 1. В 200 мл раствора содержится 80 мг NaOH. Вычислить рН и рОН данного раствора.

Решение. Так как дан раствор щелочи, то удобнее сначала вычислить рОН раствора. Вычисляем концентрацию гидроксид-ионов OH^-

$$[OH^-] = C_M \cdot \alpha \cdot v$$

(если α в задаче не указана, то для сильных электролитов ее следует принять равной 1).

$$C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Следовательно

$$[OH^-] = 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Поскольку $pH + pOH = 14$, то $pH = 14 - pOH = 12$.

Кислотно-щелочную реакцию среды можно оценить при помощи индикаторов – веществ, которые изменяют свой цвет в зависимости от рН среды. В лабораторных практикумах чаще всего используют лакмус, фенолфталеин и метилоранж (табл.1).

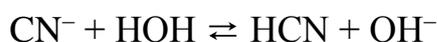
Таблица 1

Индикаторы	Цвет индикатора в различных средах		
	нейтральная	кислая	щелочная
Метилоранж	оранжевый	розовый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Лакмус	фиолетовый	красный	синий

При растворении многих солей в воде протекают реакции обмена между ионами соли и молекулами воды, в результате которых могут образоваться слабые электролиты, газообразные и малорастворимые вещества. В зависимости от того, какие ионы (H^+ или OH^-) связываются в продукты гидролиза, водный раствор соли может иметь или кислую ($pH < 7$), или щелочную ($pH > 7$), или нейтральную ($pH = 7$) среду.

Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называется *гидролизом соли*. Гидролизу подвергаются соли слабых кислот или слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, так как в этом случае не могут образоваться слабые электролиты.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, например, Na_2CO_3 , KCN , K_2S , CH_3COONa , с молекулами воды взаимодействуют анионы – соединяясь с катионами H^+ , они образуют слабые кислоты. Вследствие этого возрастает относительная концентрация ионов OH^- и среда становится щелочной ($\text{pH} > 7$). Например, при гидролизе цианида калия KCN с молекулами воды взаимодействуют цианид-ионы CN^- , образуя очень слабую синильную кислоту HCN , что можно представить такой схемой

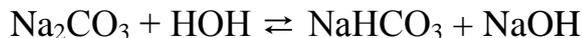


или в молекулярной форме

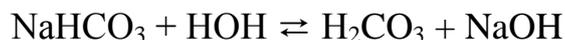


При растворении в воде солей, содержащих многозарядные анионы (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т.п.), имеет место ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз Na_2CO_3 протекает в две стадии:

Первая стадия: $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ или

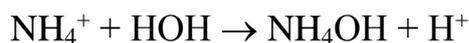


Вторая стадия: $\text{HCO}_3^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ или



Как правило, гидролиз по следующей стадии протекает в значительно меньшей степени, чем по предыдущей.

В растворах солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, например, NH_4Cl , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, с водой взаимодействуют катионы, образуя слабые основания. В результате этого повышается относительная концентрация ионов H^+ и раствор становится кислым ($\text{pH} < 7$). Например, гидролиз NH_4Cl протекает по схеме:

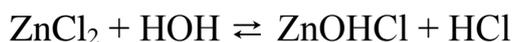


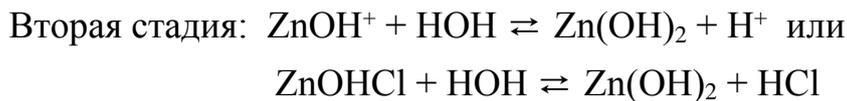
или в молекулярной форме



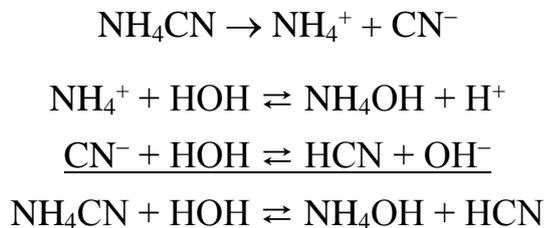
Если катионы подобных солей многозарядные, то протекает ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз ZnCl_2 протекает по двум стадиям:

Первая стадия: $\text{Zn}^{2+} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ или





Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, гидролизуются наиболее сильно, потому что с водой будут реагировать как катионы, так и анионы. Например, при гидролизе NH_4CN протекают такие процессы:



Так как вследствие гидролиза таких солей одновременно образуются и слабые основания, и слабые кислоты, то pH растворов будет близок к 7. Точная величина pH в этом случае зависит от значений констант диссоциации основания и кислоты.

Пример 2. Определить, какие из приведенных ниже солей будут подвергаться гидролизу: BaS , $\text{Pb(NO}_3)_2$, BaCl_2 , K_2SO_4 . Составьте в ионно-молекулярном и молекулярном виде уравнения гидролиза этих солей и укажите кислотно-щелочной характер среды в их растворах.

Решение. Из заданных солей не будут подвергаться гидролизу BaCl_2 и K_2SO_4 , потому что они образованы сильными основаниями (Ba(OH)_2 и KOH) и сильными кислотами (HCl и H_2SO_4).

Гидролиз будет протекать при растворении в воде BaS и $\text{Pb(NO}_3)_2$.

Составим уравнения гидролиза BaS . Эта соль диссоциирует по схеме

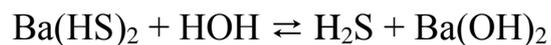


С молекулами воды взаимодействуют ионы S^{2-} , образуя слабую кислоту. Так как заряд этого иона -2 , гидролиз протекает в две стадии

Первая стадия: $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ или



Вторая стадия: $\text{HS}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ или



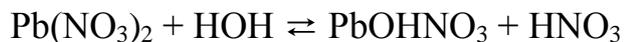
Раствор данной соли имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$), потому что ионы H^+ связываются в слабый электролит и в растворе концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ .

Рассмотрим гидролиз $\text{Pb(NO}_3)_2$. Эта соль диссоциирует по схеме

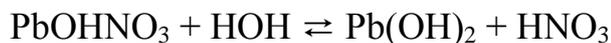


С молекулами воды взаимодействуют ионы Pb^{2+} , образуя слабое основание. В данном случае также имеет место двухступенчатый гидролиз, т.к. заряд иона свинца равен +2

Первая стадия: $Pb^{2+} + HOH \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ или



Вторая стадия: $PbOH^+ + HOH \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + H^+$ или



Раствор становится кислым ($pH < 7$), потому что ионы OH^- связываются в слабое основание и концентрация ионов H^+ оказывается больше концентрации ионов OH^- .

Количественной характеристикой процесса гидролиза является степень гидролиза (α_r) и константа гидролиза (K_r).

Степень гидролиза показывает долю растворенных молекул соли, подвергающихся гидролизу. Она может иметь значения от 0 до 1 (от 0 до 100%).

Более общей количественной характеристикой гидролиза является константа гидролиза (K_r), которая представляет собой константу равновесия процесса гидролиза.

Для соли типа АВ процесс гидролиза имеет вид:



Этому равновесию соответствует константа:

$$K = \frac{[AOH] \cdot [HB]}{[AB] \cdot [H_2O]} \quad \text{или} \quad K \cdot [H_2O] = \frac{[AOH] \cdot [HB]}{[AB]}.$$

Поскольку концентрация воды есть величина практически постоянная, то произведение $K \cdot [H_2O] = K_r$ также является постоянной величиной. Эта величина (K_r) и называется константой гидролиза. Таким образом, для соли АВ

$$K_r = \frac{[AOH] \cdot [HB]}{[AB]}.$$

Константа гидролиза не зависит от концентрации раствора, но увеличивается при повышении температуры. Чем больше K_r , тем в большей степени данная соль подвергается гидролизу.

Степень гидролиза и константа гидролиза связаны соотношением

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}}.$$

где C_M – молярная концентрация раствора, моль/л.

Некоторые соли, главным образом образованные слабой кислотой и слабым основанием, гидролизуются почти полностью, т.е. для них α_r близка к 1 (100%). В таблице растворимости против таких солей стоит

3. Кислые сточные воды после травления изделий из стали последовательно нейтрализуют известковым молоком до $\text{pH}=8$. Вычислить концентрацию ионов H^+ и OH^- в полученных растворах. Чему равен pOH в этом растворе?

Ответ: $[\text{H}^+] = 10^{-8}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-6}$ моль/л; $\text{pOH}=6$.

4. В 5 л шахтной воды одной из шахт Донбасса содержится 0,05 моль азотной кислоты. Считая диссоциацию кислоты полной, вычислить концентрацию ионов OH^- в этой воде.

Ответ: 10^{-12} моль/л.

5. Вычислить pH 0,001н. раствора KOH , если $\alpha = 100\%$. Какую окраску приобретет лакмус в этом растворе?

Ответ: $\text{pH}=11$.

6. Какие соли из приведенных ниже будут подвергаться гидролизу при растворении в воде: NaCl , K_2CO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? Составьте уравнения реакций гидролиза этих солей в ионном и ионно-молекулярном виде. Укажите значение pH в растворах данных солей.

7. Какие соли из приведенных ниже будут подвергаться полному гидролизу при растворении в воде: BaCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, FeCl_3 ? Составьте уравнения реакций гидролиза этих солей в ионном и ионно-молекулярном виде. Укажите значение pH в растворах данных солей.

8. При сливании водных растворов карбоната натрия и сульфата алюминия выпадает белый осадок и выделяется газ. Какое вещество выпадает в осадок? Какой газ выделяется? Составьте уравнения реакций, протекающих в растворе, в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

9. В отдельных пробирках находятся растворы солей: NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 . Как с помощью индикатора установить, в какой пробирке находится каждая соль? Ответ мотивируйте, составив уравнения гидролиза солей.

10. Учитывая возможность полного гидролиза солей в воде, напишите уравнения реакций обмена между водными растворами хлорида хрома(III) и карбоната натрия в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Какое вещество выпадает в осадок? Какой газ выделяется при нагревании раствора?

13. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Ввиду широкой распространенности кальция, магния и железа в природе, их соли почти всегда содержатся в природной воде. Вода, содержащая ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} называется жесткой. Различают жесткость (\mathcal{J}) некарбонатную (постоянную) и карбонатную (временную). Карбонатная жесткость воды обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция, магния и железа, некарбонатная – содержанием их хлоридов и сульфатов. Карбонатная и некарбонатная жесткость составляют общую жесткость воды. Жесткость воды выражается в миллимоль-эквивалентах на литр (ммоль/л).

Карбонатную жесткость воды определяют методом титрования определенного объема исследуемой воды раствором соляной кислоты заданной концентрации в присутствии индикатора метилоранжа. *Титрование* – один из методов количественного определения вещества, при котором к раствору исследуемого соединения по каплям добавляют раствор реактива точно известной концентрации (титрант) в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества. При титровании воды раствором соляной кислоты протекают реакции:



Расчет по результатам титрования проводится по формуле:

$$V_1 \cdot C_{\text{H}_1} = V_2 \cdot C_{\text{H}_2}, \quad (1)$$

где V_1 – объем воды, мл; C_{H_1} – нормальная концентрация раствора солей в воде, моль/л; V_2 – объем HCl, пошедшей на титрование, мл; C_{H_2} – нормальная концентрация раствора соляной кислоты, моль/л.

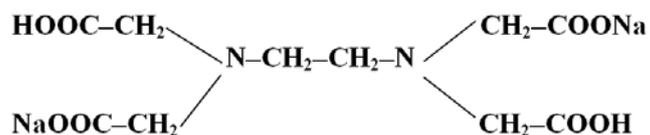
Отсюда
$$C_{\text{H}_1} = \frac{V_2 \cdot C_{\text{H}_2}}{V_1}$$

Поскольку нормальная концентрация измеряется числом эквивалентов, содержащихся в 1 л раствора, а жесткость – числом миллиэквивалентов:

$$Ж = C_{\text{H}_1} \cdot 10^3 \text{ (ммоль/л)}.$$

Стоит помнить, что *при титровании раствором соляной кислоты можно определить карбонатную жесткость, но не устранить ее.*

Для определения *общей жесткости* воду титруют раствором трилона Б в присутствии индикатора хрома темно-синего. Трилон Б – это сложное органическое соединение, имеющее формулу:



Расчет производится так же, как и в случае определения временной жесткости. Запомните, что *титрованием трилоном Б не только определяют, но и устраняют жесткость воды.*

Пример 1. Вычислить карбонатную жесткость, зная, что на титрование 200 мл воды израсходовано 15 мл 0,08 н. раствора соляной кислоты.

Решение. По формуле (1) вычислим C_{H} :

$$200 \cdot C_{\text{H}} = 15 \cdot 0,08$$

$$C_{\text{H}} = \frac{15 \cdot 0,08}{200} = 0,006 \text{ моль/л.}$$

Зная зависимость между \mathcal{J} и C_{H} , вычисляем жесткость воды:

$$\mathcal{J} = C_{\text{H}} \cdot 10^3 = 0,006 \cdot 10^3 = 6 \text{ ммоль/л.}$$

Жесткость воды можно вычислить также по формуле:

$$\mathcal{J} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V} \quad (2)$$

где m – масса вещества, обусловившего жесткость воды, мг; $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалентов вещества; V – объем раствора, л.

Пример 2. Вычислить временную жесткость воды, в 10 л которой содержится 1,46 г гидрокарбоната магния.

Решение. Определим молярную массу эквивалентов $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = f(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) \cdot M(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2),$$

где f – фактор эквивалентности $(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)$;

M – молярная масса $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, г/моль.

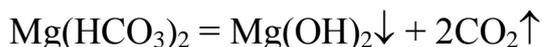
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{1}{2} \cdot 146 = 73 \text{ г/моль}$$

По формуле (2) вычисляем жесткость воды:

$$\mathcal{J} = \frac{1,46 \cdot 10^3}{73 \cdot 10} = 2 \text{ ммоль/л.}$$

Чтобы устранить жесткость воды, нужно связать ионы, обусловившие данный вид жесткости.

Временную жесткость воды можно устранить кипячением. При этом гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются, превращаясь в нерастворимые продукты:



Для устранения как временной, так и постоянной жесткости воды применяют химические вещества, которые переводят ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в нерастворимые соединения. Эти вещества можно выбрать, пользуясь таблицей растворимости. Например, часто для этой цели используют соду Na_2CO_3 и известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Стоит помнить, что вещества реагируют в эквивалентных количествах, поэтому формулу (2) можно применять и при расчетах количества вещества, что используется для устранения жесткости воды.

Пример 3. Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 ммоль/л?

Решение. Вычислим молярную массу эквивалентов соды:

$$M_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53 \text{ г/моль},$$

где M – молярная масса соды, г/моль.

По формуле (2) находим массу соды, необходимую для устранения жесткости воды:

$$m = J \cdot M_{\text{эkv}} \cdot V = 5 \cdot 53 \cdot 500 = 132500 \text{ мг} = 132,5 \text{ г}.$$

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Какую массу Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль/л?

Ответ: 136,75 г.

2. Жесткость шахтной воды 10 ммоль/л. Какую массу соды Na_2CO_3 надо прибавить к 1 м³ воды, чтобы ее жесткость понизилась до 3 ммоль/л?

Ответ: 371 г.

3. К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. Как понизилась карбонатная жесткость воды?

Ответ: 3,5 ммоль/л.

4. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?

Ответ: 8 ммоль/л.

5. Жесткость воды, в которой присутствует только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль/л. Какой объем 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 мл этой воды?

Ответ: 3 мл.

6. Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, израсходовано 6,25 мл 0,08 н. раствора HCl

Ответ: 5 ммоль/л.

7. Для нейтрализации 200 мл шахтной воды израсходовано 20 мл 0,1 н. раствора HCl . Какова карбонатная жесткость шахтной воды?

Ответ: 10 ммоль/л.

8. Напишите уравнения реакций в молекулярном и молекулярно-ионном виде::



9. В 600 л воды находится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция. Вычислить жесткость воды.

Ответ: 3 ммоль/л.

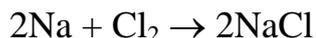
10. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Добавлением каких ионов можно смягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций. Какую массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 4,43 ммоль/л? *Ответ:* 0,410 г.

14. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

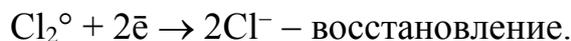
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами. При этом степени окисления элементов изменяются.

В соответствие с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс их присоединения – восстановлением. Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления.

Например, в реакции



степени окисления атомов натрия и хлора изменяются:

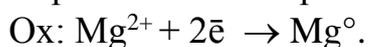


Частицы или вещества, отдающие электроны, называются восстановителями (Red), частицы или вещества, принимающие электроны, называются окислителями (Ox). Так, в приведенной реакции натрий (атом Na) – восстановитель, а хлор (молекула Cl_2) – окислитель.

В зависимости от степени окисления один и тот же элемент может проявлять разную окислительно-восстановительную (ОВ) способность. В высшей степени окисления (ВСО) элементы проявляют только окислительные свойства. В низшей степени окисления (НСО) – только восстановительные. В промежуточной – могут быть и окислителем, и восстановителем.

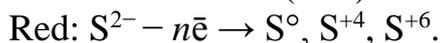
Пример 1. Определить ОВ свойства следующих частиц: Mg^{2+} , S^{2-} , H_2° , SO_3^{2-} , MnO_4^- , основываясь на степени окисления подчеркнутых элементов.

Решение. а) Электронная формула атома магния $3s^2$, а частицы $\text{Mg}^{2+} - 3s^\circ$. Значит, +2 – это высшая степень окисления магния, ион Mg^{2+} может только принимать электроны и быть только окислителем.

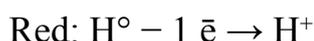
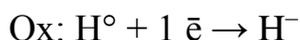


б) S^{2-} : электронная формула атома серы $3s^23p^4$. Возможные степени окисления серы S^{-2} , S° , S^{+4} , S^{+6} . В ионе S^{2-} ($3s^23p^6$) сера находится в низшей

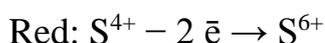
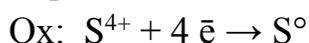
степени окисления. Поэтому она способна только отдавать электроны и быть восстановителем (Red):



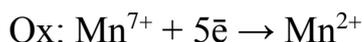
в) H_2° : электронная формула атома водорода $1s^1$. Возможные степени окисления водорода: H^{-} , H° , H^{+} . В молекуле H_2 водород находится в промежуточной степени окисления. Он может и отдавать, и принимать электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность:



г) В ионе SO_3^{2-} сера имеет промежуточную степень окисления +4. Значит, эта частица может быть и окислителем, и восстановителем, например:



д) MnO_4^{-} : марганец имеет высшую степень окисления +7, ион MnO_4^{-} проявляет только окислительные свойства, например:



При подборе коэффициентов в уравнении ОВР пользуются методом электронного баланса, согласно которому число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем.

Рассмотрим следующую реакцию:

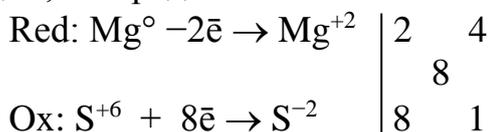


Подбор коэффициентов в ОВР осуществляем по следующей схеме.

а) Определяем степень окисления каждого элемента всех веществ, участвующих в реакции:



б) Записываем электронные уравнения полуреакций окисления и восстановления элементов, изменивших степень окисления в процессе реакции, и определяем окислитель и восстановитель



Составляем электронный баланс. Для этого между количеством электронов, отданных восстановителем (2), и количеством электронов, присоединенных окислителем (8), находим общее наименьшее кратное. Оно равно 8. Разделим 8 на 2 и получим множитель 4 для первой полуреакции. Разделим 8 на 8 и получим множитель 1 для второй полуреакции.

в) Полученные по электронным балансам коэффициенты переносим в уравнение:



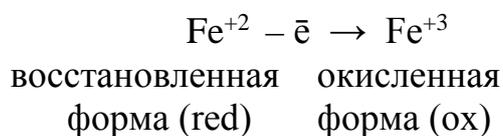
г) Уравниваем остальные элементы в таком порядке:

- ✓ катионы (кроме водорода)
- ✓ анионы
- ✓ водород
- ✓ проверяем баланс по кислороду:



Суммарное количество атомов кислорода в левой и правой части уравнения равно 20.

Участники одной полуреакции, рассматриваемые совместно, составляют окислительно-восстановительную систему или ОВ-пару. Например, смесь солей FeCl_3 и FeCl_2 является окислительно-восстановительной системой, что соответствует полуреакции



Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ является окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{\text{Ox/red}}$ – скачок электрического потенциала на границе раздела электрод сравнения – окислительно-восстановительная система.

Зависимость ОВ-потенциала от концентраций окисленной и восстановленной форм при 298К выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{C_{\text{Ox}}^x}{C_{\text{red}}^y} \right)$$

где C_{Ox} и C_{red} – концентрации окисленной и восстановленной форм; x и y – коэффициенты перед ними в полуреакции; n – число электронов, переданных в полуреакции; $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ – ОВ-потенциал при стандартных условиях, В.

При одинаковой концентрации окисленной и восстановленной форм вещества $\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная ОВ-система как окислитель, тем легче она переходит из окисленной формы в восстановленную. Чем меньше значение $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, тем более выражены восстановительные свойства ОВ-системы. Например, стандартные потенциалы систем



соответственно равны +2,85 и –2,33 В. Окисленная форма первой системы (F_2) проявляет сильные окислительные свойства, а восстановленная форма второй системы (гидрид-ион H^-) – восстановительные.

Значения ОВ-потенциала невозможно определить абсолютно. Поэтому их измеряют относительно электрода сравнения. Для реакций в водных средах используют водородный электрод, в котором протекает реакция:



Потенциал водородного электрода в стандартном состоянии условно принимают равным нулю. Стандартные потенциалы некоторых ОВ-систем приведены в приложении.

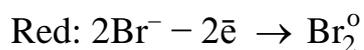
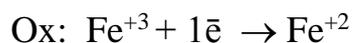
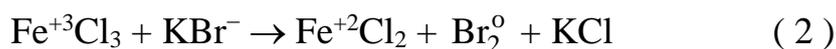
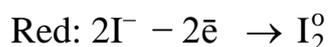
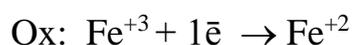
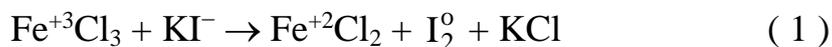
По величинам ОВ-потенциалов можно судить о возможности протекания ОВР и ее направлении. ОВР возможна лишь тогда, когда потенциал окислителя больше потенциала восстановителя:

$$\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$$

Разность $E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$ называют электродвижущей силой ОВ-реакции. Если $E > 0$, то реакция протекает в прямом направлении (слева направо).

Пример 2. Определить, какое из двух веществ: КВr или КI может быть восстановителем для FeCl_3 .

Решение. а) Запишем уравнения реакций, определим окислитель и восстановитель и составим электронные уравнения полуреакций окисления и восстановления:



б) Из таблицы стандартных ОВ-потенциалов, выписываем значения потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{Ox: } \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = +0,77 \text{ В};$$

$$\text{Red: } \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,53 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,09 \text{ В};$$

в) В реакции (1) потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, а их разность

$$E = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 = 0,77 - 0,53 = 0,24 \text{ В} > 0$$

Значит, КI может восстановить FeCl_3 .

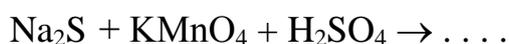
В реакции (2) потенциал окислителя меньше потенциала восстановителя

$$\varphi_{\text{Ox}}^{\circ} = 0,77 \text{ В} < \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = 1,09 \text{ В}$$

Следовательно, KBr не может быть восстановителем для FeCl₃. Реакция (2) может протекать самопроизвольно в обратном направлении, т.е. Br₂ будет окислителем для FeCl₂.

В нахождении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций можно исходить не из степеней окисления – величин достаточно условных, а из зарядов тех реальных ионов, которые существуют в растворе. С этой целью используют метод полуреакций, основанный на составлении ионных уравнений процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим составлением общего ионно-молекулярного уравнения. Этот метод дает возможность не только подбирать коэффициенты, но и определять продукты ОВР.

Пример 3. Составить уравнение реакции



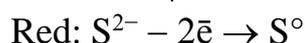
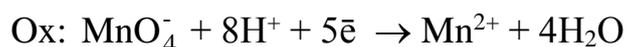
Решение. а) Сильные электролиты в растворах существуют в виде ионов. В нашем случае это катионы Na⁺, K⁺, H⁺ и анионы S²⁻, MnO₄⁻, SO₄²⁻. Им соответствуют следующие ОВ-системы и стандартные потенциалы φ°(В):

K ⁺ /K [°]	Na ⁺ /Na [°]	S [°] /S ²⁻	2H ⁺ /H ₂ [°]	SO ₄ ²⁻ /...	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺
-2,93	-2,71	-0,48	0	+0,17÷0,36	+1,51

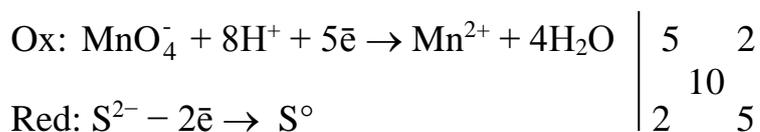
б) *Выбор окислителя.* Потенциальными окислителями в данной системе могут быть все катионы и анионы, за исключением S²⁻, находящимся в низшей степени окисления. В роли окислителя выступает частица с наибольшим ОВ-потенциалом. В данном случае это ион MnO₄⁻, окисленная форма системы MnO₄⁻/Mn²⁺.

в) *Выбор восстановителя.* Восстановителем является частица с наименьшим ОВ-потенциалом. Для данной системы это сульфид-ион S²⁻.

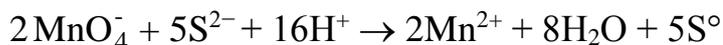
г) Выписываем уравнения полуреакций окисления и восстановления из таблицы ОВ-потенциалов.



д) Составляем электронный баланс:



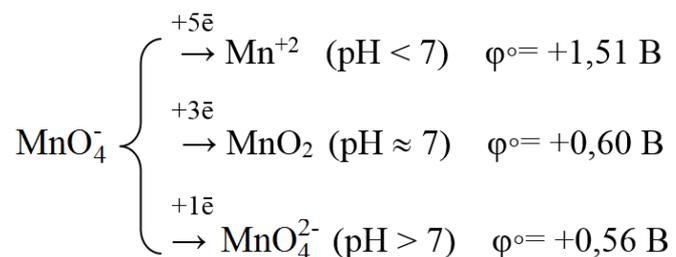
Суммарное уравнение ОВР в ионно-молекулярном виде получаем суммированием уравнений полуреакций с учетом дополнительных множителей:



д) Составляем уравнение реакции в молекулярном виде. Каждый ион должен быть связан в молекуле с ионом противоположного знака. В обе части уравнения согласно условию необходимо добавить 2K^+ , 10Na^+ , 8SO_4^{2-} . Полное уравнение имеет вид:



Активность окислителей и восстановителей зависит от среды, в которой протекает реакция. Например, окислительные свойства перманганат-иона MnO_4^- в разных средах количественно оцениваются величиной ОВ-потенциала:



Как видно из данной схемы, наибольшая окислительная активность иона MnO_4^- проявляется в кислой среде.

Пример 4. Определить, в какой среде (нейтральной или кислой) можно восстановить KMnO_4 бромидом калия KBr .

Решение. Из таблицы стандартных ОВ-потенциалов, выписываем ОВ-пары для реакций взаимодействия KMnO_4 с KBr в кислой и нейтральной средах.

Кислая среда:



Нейтральная среда:



В нейтральной среде реакция не протекает, т.к. потенциал окислителя меньше потенциала восстановителя.

Составляем уравнение реакции в кислой среде и подбираем коэффициенты:



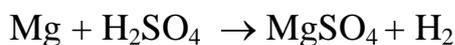
ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Укажите ОВ-свойства частиц: Cl_2 , Rb , K^+ , Sn^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, O_2 .

2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в уравнении:



3. По таблице стандартных электродных потенциалов определите, какая из данных реакций возможна. Почему? Что является окислителем в H_2SO_4 ?



4. Методом ионно-электронных схем допишите уравнение реакции и рассчитайте E° при стандартных условиях:



5. Завершить уравнение реакции и рассчитать E° при стандартных условиях:



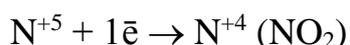
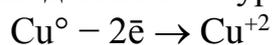
6. Составьте уравнение реакции: $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$, если дано, что $\text{Mn}^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$. Определите окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты.

7. Составить уравнения реакций



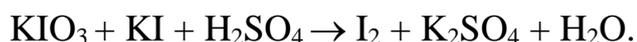
Подберите коэффициенты и укажите, в какой среде окислительная способность перманганата калия выше.

8. По приведенным полуреакциям окисления и восстановления:



составьте уравнение реакции взаимодействия меди с азотной кислотой. Подберите коэффициенты и рассчитайте E° при стандартных условиях.

9. Подберите коэффициенты в уравнении:



Укажите окислитель и восстановитель, составьте ОВ-пары. Рассчитайте массу образующегося йода, если в реакцию вступает 42,8 г 10%-го раствора KIO_3 .
Ответ: 15,24 г.

10. Определить ОВ-потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если концентрации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе одинаковы.
Ответ: +0,77 В.

15. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Все простые вещества, как правило, делят на *металлы и неметаллы*. Они сильно различаются по строению, физическим и химическим свойствам. Многие из них легко отличить визуально, например медь – металл, а бром – неметалл. Однако, чтобы не допустить ошибку при классификации элементов, лучше опираться на знание четких признаков, свойственных металлам и неметаллам.

Металлы проявляют восстановительную активность, их оксиды и гидроксиды в большинстве случаев имеют основной характер, неметаллы проявляют свойства окислителей, а их оксиды и гидроксиды имеют кислотный характер.

Как физические, так и химические свойства металлов вытекают из особенностей металлической химической связи. Обратите внимание, что в большинстве случаев на внешнем энергетическом уровне атомов металлов находятся от одного до трех электронов (объясните, как из особенностей химической связи вытекают такие характерные физические свойства как металлический блеск, высокая электро- и теплопроводность, пластичность, ковкость, прочность и упругость, способность к термо- и фотоэлектронной эмиссии).

В таблице элементов Д.И. Менделеева до 80% элементов проявляют металлические свойства. К ним относятся: все *s*-элементы (за исключением H и He), все *d*- и *f*-элементы, а также часть *p*-элементов, расположенных под условной диагональной линией, проходящей от бора к астату.

Химическое взаимодействие металлов с различными реагентами подчиняется общим закономерностям теории окислительно-восстановительных реакций. Относительная активность металлов оценивается значениями их электродных потенциалов.

При анализе химических взаимодействий металлов необходимо проанализировать следующие моменты:

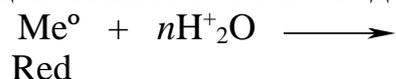
- металлы, атомы которых находятся в низшей степени окисления, могут проявлять только восстановительные свойства. Поэтому окислитель следует найти среди других реагентов;

- в процессе выбора окислителя по величинам ОВ-потенциалов необходимо проверить термодинамическую возможность протекания ОВР по соотношению $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{Ox}}$;

- проанализировать возможность торможения реакции вследствие образования на поверхности металла плотного слоя нерастворимого продукта (пассивирование поверхности).

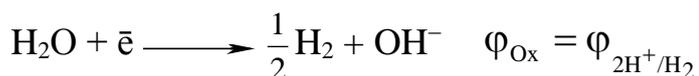
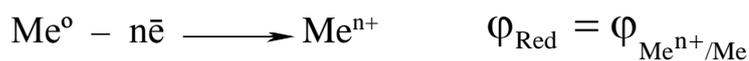
Пример 1. Какие металлы могут взаимодействовать с водой?

Решение. При взаимодействии металлов с водой:

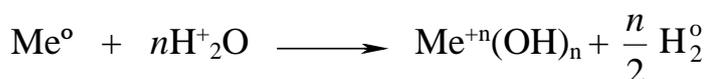


в роли потенциального окислителя могут выступать только ионы H^+ воды (покажите, что других окислителей в рассматриваемой системе просто нет).

Составляем уравнения возможных полуреакций окисления и восстановления:



и с учетом дополнительных множителей имеем суммарное уравнение реакции:



Проверяем выполнение термодинамического условия протекания ОВР: $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{Ox}}$. Поскольку в воде не выполняются стандартные условия для водородного электрода ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л), вычислим его потенциал по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{H}^+]^2 = 0 + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot (-7) \approx -0,41 \text{ В.}$$

Таким образом, взаимодействие с водой термодинамически возможно для металлов с ОВ-потенциалами меньше $-0,41$ В. В табл.1 приведены величины электродных потенциалов некоторых металлов в нейтральной среде.

Значение потенциалов в табл.1 не являются стандартными. Окисленная форма металлов соответствует их существованию в водных растворах в виде нерастворимых гидроксидов или оксидов. Стоит помнить, что восстановительная активность щелочных и щелочноземельных металлов во всех средах может быть охарактеризована стандартными значениями их ОВ потенциалов.

Учтем фактор гетерогенности. Чтобы реакция не тормозилась плотным слоем продукта, образующиеся гидроксиды должны быть растворимыми.

Следовательно, взаимодействовать с водой могут только металлы, имеющие величину электродного потенциала меньше $-0,41$ В, образующие растворимые в воде гидроксиды (щелочи).

Этим условиям удовлетворяют только щелочные (подгруппа IA) и щелочноземельные (IIA) металлы. Заметно реагирует с водой с образованием ТЮН также таллий – наиболее активный из металлов подгруппы IIIA.

Электродные потенциалы металлов в нейтральной среде (pH=7)

Полуреакция окисления	φ , В
$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} - \bar{e} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-2,28
$\text{Be} + 2\text{H}_2\text{O} - \bar{e} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-2,23
$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-1,89
$\text{Ti} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{TiO} + 2\text{H}^+$	-1,72
$\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-1,14
$\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-1,07
$\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,81
$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,51
$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,46
$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	-0,41
$\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,41
$\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,32
$\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,30
$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-0,14
$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	+0,20
$\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{HgO} + 2\text{H}^+$	+0,51
$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	+0,76
$2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	+1,04

Рассмотрим взаимодействие металлов с водными растворами щелочей



Легко заметить, что в данной системе потенциальные окислители – катионы металла Na^+ и водорода H^+ . Потенциал водорода в щелочной среде остается значительно выше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов. Например, при pH = 14

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,83 \text{ В}$$

Поэтому в роли окислителя выступают ионы H^+ , и первая стадия реакции протекает так же, как при взаимодействии металла с водой.

Какова же роль щелочи? Она вообще не участвует в реакции, если Me – щелочной или щелочноземельный металл. Однако щелочь играет важную роль в том случае, когда металл образует нерастворимый амфотерный гидроксид. Последний растворяется в щелочи, контакт металла с водой возобновляется, и реакция идет до конца. Обратите внимание, что в щелочной среде такие металлы существуют в виде анионов, что изменяет величины их потенциалов (табл.2).

Электродные потенциалы некоторых металлов
в щелочной среде (pH = 14)

Полуреакция окисления	φ° , В
$\text{Be} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	-2,62
$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\bar{e} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	-2,35
$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-1,22
$\text{Sn} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0,91
$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	-0,83
$\text{Pb} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0,54

Пример 2. Почему цинк не растворяется в воде, но растворяется в растворе щелочи?

Решение. ОВ-потенциал цинка (табл.2) меньше потенциала воды:

$$\varphi_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}} = -1,22 \text{ В} < \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$$

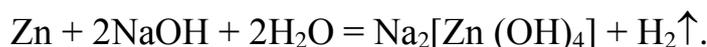
Следовательно, взаимодействие Zn с водой термодинамически возможно. Первая стадия:



Образование нерастворимого гидроксида быстро тормозит процесс, поэтому в воде реакция практически не идет. На второй стадии амфотерный гидроксид цинка растворяется в растворе щелочи с образованием цинката:



и реакция идет до конца. Суммарное уравнение взаимодействия:



Следовательно, в водных растворах щелочей растворяются металлы, для которых:

а) электродный потенциал в щелочной среде ниже, чем потенциал водородного электрода $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$;

б) гидроксид металла проявляет амфотерные свойства или растворим в воде.

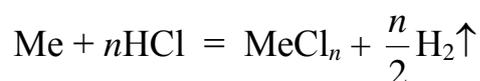
К числу металлов, которые растворяются в водных растворах щелочей, но не в воде, относятся Zn, Al, Be, Pb, Sn и др. (табл.2).

Рассмотрим взаимодействие металлов с растворами кислот. Отношение металлов к водным растворам кислот определяется как активностью металла, так и природой кислоты и ее концентрацией.

Пример 3. Какие металлы взаимодействуют с соляной кислотой?

Решение. В соляной кислоте HCl окислителем являются только ионы H^+ (докажите, почему в этом случае можно не принимать во внимание окислительные свойства воды). В растворах кислот $[H^+] \approx 1$ моль/л и $\varphi_{2H^+/H_2}^0 \approx 0$ В.

Итак, взаимодействие с HCl термодинамически возможно только для металлов с отрицательным электродным потенциалом: $\varphi_{Me^{n+}/Me} < 0$, то есть, для тех, что расположены в электрохимическом ряду до водорода. Ионы водорода из кислоты восстанавливаются до молекулярного водорода, а продукт окисления – катионы металла связываются анионами Cl^- в соль. Молекулярное уравнение реакции:



Поскольку хлориды большинства активных металлов хорошо растворимы, фактор гетерогенности, как правило, не накладывает ограничений на протекание этой реакции. Аналогично взаимодействуют с металлами и другие кислоты, анионы которых не содержат более активных окислителей, чем ион H^+ .

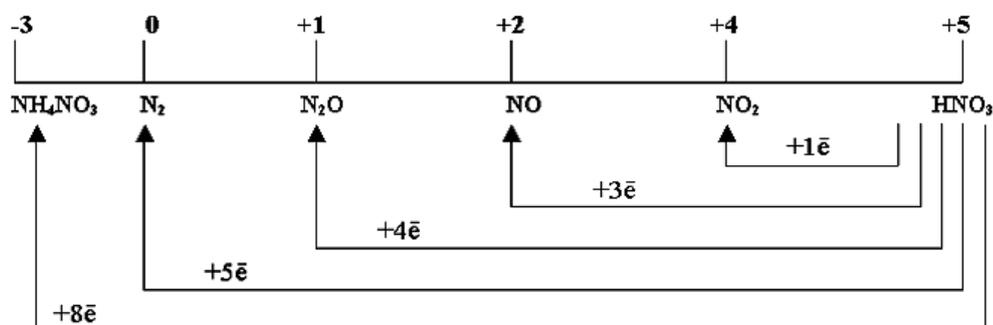
Пример 4. Какие металлы взаимодействуют с азотной кислотой?

Решение. Механизм окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты довольно сложен. Водород при этом практически никогда не выделяется. Это объясняется тем, что из двух потенциальных окислителей: H^+ (как в любой кислоте) и N^{+5} (в нитрат-ионе NO_3^-), более активным является ион NO_3^- :

$$\varphi_{NO_3^-/\dots}^0 = + (0,8 \div 1,2) В \gg \varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0 В$$

Поэтому азотная кислота окисляет металл за счет NO_3^- , а не H^+ .

Возможные пути восстановления азотной кислоты можно представить следующей общей схемой:



Увеличение активности металла

← Уменьшение концентрации кислоты

Природа продуктов восстановления азотной кислоты, их содержание в смеси зависят от активности металла, концентрации HNO_3 и температуры. Запись уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты в основном условна, поскольку указывают только один продукт восстановления, выход которого при данных условиях является максимальным.

В концентрированных растворах HNO_3 главным продуктом ее восстановления, независимо от активности металла, является NO_2 . Например:

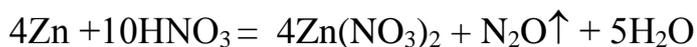


Глубина восстановления HNO_3 в разбавленном растворе возрастает по мере повышения активности металла.

Малоактивные металлы (им соответствуют положительные стандартные электродные потенциалы) восстанавливают разбавленную HNO_3 до NO . Например:



Активные металлы (им соответствуют отрицательные стандартные электродные потенциалы) восстанавливают разбавленную HNO_3 преимущественно до N_2O и N_2 , например:



Очень разбавленная HNO_3 чаще всего восстанавливается активными металлами до самой низкой степени окисления азота:



Концентрированная HNO_3 на холоде *пассивирует* некоторые относительно активные металлы, в частности алюминий, железо, кобальт, никель, хром и их сплавы вследствие образования на поверхности прочных оксидных пленок этих металлов.

Следует также помнить, что устойчивыми в азотной кислоте являются только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал, вольфрам.

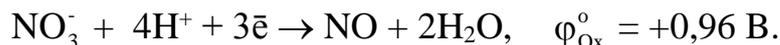
Пример 5. Почему золото не растворяется в азотной и соляной кислотах, но растворяется в "царской водке"?

Решение. "Царская водка" – это смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. В каждом из этих реагентов, взятых отдельно, золото устойчиво: ОВ-потенциал азотной кислоты (+0,8÷1,2 В) и, тем более, соляной (0 В) недостаточен для окисления золота (+1,50 В).

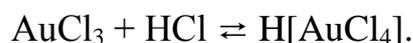
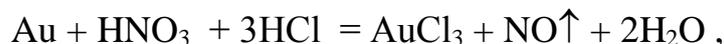
В присутствии соляной кислоты катионы Au^{3+} образуют комплексный анион $[\text{AuCl}_4]^-$. За счет этого ОВ-потенциал золота резко снижается:



и становится близким к потенциалу окислителя NO_3^- :



Благодаря этому «царская водка» легко растворяет платину, золото и другие неактивные металлы, превращая их в комплексные хлориды:



Хотя стандартная ЭДС суммарной реакции



чуть меньше нуля: $E^{\circ} = 0,96 - 1,00 = -0,04 \text{ В}$, в реальных условиях (высокая концентрация кислоты) ОБ-потенциал окислителя повышается, и растворение золота протекает с достаточной скоростью.

Как видно, в этом случае соляная кислота играет роль не окислителя, а поставщика лигандов (Cl^-), которые образуют с катионом Au^{3+} прочный комплекс. В результате этого восстановительная активность золота повышается и становится достаточной для реакции с сильным окислителем – азотной кислотой.

Аналогично в «царской водке» растворяются и некоторые другие благородные металлы, например, платина:



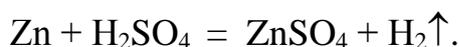
Пример 6. В чем различие в действии на металлы разбавленной и концентрированной серной кислоты?

Решение. В серной кислоте H_2SO_4 , также как и в азотной, два потенциальных окислителя: H^+ и S^{+6} (сера в BCO) в сульфат-ионе SO_4^{2-} . Но, в отличие от HNO_3 , у H_2SO_4 окислительно-восстановительные потенциалы двух вероятных окислителей достаточно близки:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\dots}^{\circ} = (0,17 \div 0,36) \text{ В}$$

Поэтому, в зависимости от концентрации кислоты и активности металла H_2SO_4 может окислять и за счет SO_4^{2-} , и за счет ионов водорода.

В разбавленной H_2SO_4 окислителем являются катионы H^+ , потому что благодаря высокой степени диссоциации кислоты их концентрация достаточно велика. Поэтому, разбавленная кислота окисляет (растворяет) только те металлы, которые расположены в ряду электрохимических потенциалов до водорода (при условии образования растворимых сульфатов):



Запомните, что продуктом восстановления разбавленной серной кислоты является водород H_2 .

Вывод. Разбавленная H_2SO_4 действует на металлы аналогично соляной кислоте при $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} < 0$.

В концентрированной H_2SO_4 окислителем являются анионы SO_4^{2-} благодаря высокой концентрации сульфат-ионов и малой концентрации ионов H^+ .

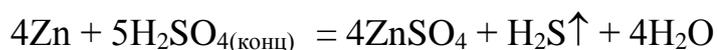
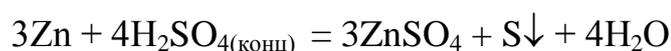
В зависимости от активности металла и условий проведения процесса продукты восстановления концентрированной H_2SO_4 могут быть различными. Последовательное восстановление концентрированной серной кислоты и основные формы продуктов реакции можно представить нижеследующей общей схемой.



В случае взаимодействия с малоактивными металлами концентрированная H_2SO_4 восстанавливается до SO_2 . К малоактивным металлам условно можно отнести металлы, расположенные в ряду напряжений, начиная, примерно, с кадмия.



Более активные металлы восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до элементарной серы или даже до H_2S . Чаще всего образуется смесь продуктов восстановления серной кислоты. Например, при взаимодействии цинка с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ происходят в основном две реакции:



Вследствие пассивации значительная часть металлов (особенно d -элементов) практически не растворяется в концентрированной H_2SO_4 . К ним относятся: Al, Fe, Cr, и т.д.

В концентрированной серной кислоте не растворяются также благородные металлы (Au, Pt и др.).

Вывод. Глубина восстановления SO_4^{2-} при растворении металлов в концентрированной H_2SO_4 меняется в зависимости от активности металла и температуры:



ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Охарактеризуйте химическое отношение кальция, цинка, меди и свинца к воде. Приведите уравнения соответствующих реакций.

2. Почему растворы щелочей нельзя хранить в алюминиевой таре? Обоснуйте ответ уравнениями происходящих реакций.

3. В какой кислоте можно растворить серебро? Платину? Составьте уравнения реакций растворения.

В задачах 4 – 7 составьте уравнения взаимодействия указанного металла с соляной, серной (разбавленной и концентрированной) и азотной (разбавленной и концентрированной) кислотами.

4. Магний.

5. Железо.

6. Медь.

7. Ртуть.

8. Какими реагентами (кислотами и щелочами) и в какой последовательности надо обработать порошкообразную смесь алюминия, никеля и меди, чтобы получить растворы, содержащие только один из этих металлов?

9. Определить массовые доли компонентов смеси, состоящей из порошков алюминия, магния и меди, если при обработке смеси массой 2,5 г избытком раствора гидроксида натрия выделилось 1,12 л водорода, а при обработке такой же массы смеси соляной кислотой выделилось 2,24 л водорода (н.у.).
Ответ: 36% Al, 48% Mg, 16% Cu.

10. При взаимодействии 8 г порошкообразной смеси железа и магния с соляной кислотой выделилось 4,48 л водорода (н.у.). Какова массовая доля железа в смеси?
Ответ: 70%.

16. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимия изучает процессы, связанные с взаимопревращениями химической и электрической форм энергии. Электрохимические устройства в зависимости от направления превращения энергии подразделяют на химические источники тока (ХИТ), преобразующие химическую энергию в электрическую, и электролитические ячейки, в которых происходит обратное превращение электрической энергии в химическую.

В ХИТ протекает самопроизвольная ($\Delta G < 0$, $E > 0$) ОВР, химическая энергия которой непосредственно превращается в электрическую. Такую реакцию называют токообразующей.

Гальванические элементы (ГЭ) являются разновидностью ХИТ. К последним относятся также аккумуляторы и топливные элементы.

Возможность превращения энергии химической реакции в электрическую создается в результате разделения в пространстве полуреакций окисления и восстановления, из которых состоит окислительно-восстановительная реакция (ОВР). Полуреакции протекают на электродах: на катоде – восстановление, а на аноде – окисление. В этой связи в электрохимии их называют электродными процессами.

Роль анода выполняет металл с меньшим значением электродного потенциала, в ГЭ он заряжен отрицательно. Роль катода выполняет металл с большим значением электродного потенциала, он заряжен положительно. Обратите внимание, что такое правило знаков (катод – положительный электрод, а анод – отрицательный) справедливо лишь для химических источников тока.

При разомкнутой внешней цепи разность потенциалов между электродами называется электродвижущей силой (ЭДС):

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

При стандартных условиях ($P=101,3$ кПа, $[\text{Me}^{n+}] = 1$ моль/л) ЭДС рассчитывается по значениям стандартных электродных потенциалов:

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{К}}^{\circ} - \varphi_{\text{А}}^{\circ}$$

При условиях, отличных от стандартных, электродные потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста, которое для ОВ-систем типа Me^{n+}/Me при $T = 298\text{K}$ имеет вид:

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

где φ – электродный потенциал в заданных условиях, В;

φ° – стандартный электродный потенциал, В;

n – число моль электронов, участвующих в процессах окисления-восстановления;

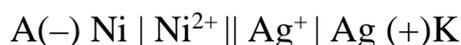
$[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в электролите, моль/л.

Пример 1. Составьте схему никель-серебряного гальванического элемента, опишите его работу и рассчитайте ЭДС в стандартных условиях.

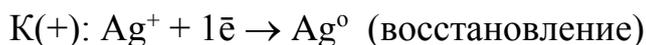
Решение. Из ряда напряжений металлов определяем, что в данном ГЭ никелевый электрод с $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25$ В будет выполнять функцию анода (меньшая величина электродного потенциала), а серебряный электрод с $\varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80$ В – катода. Составляем схему гальванического элемента:



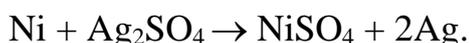
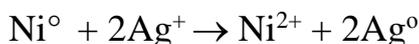
или в ионном виде:



Составляем полуреакции электродных процессов:



и суммарное уравнение ОВР (ионно-молекулярное и молекулярное), лежащей в основе работы данного гальванического элемента:



Рассчитываем электродвижущую силу элемента E° при стандартных условиях:

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - \varphi_{\text{A}}^{\circ} = +0,80 - (-0,25) = +1,05 \text{ В.}$$

Пример 2. Составьте схему магний-цинкового гальванического элемента, опишите его работу и рассчитайте ЭДС в условиях, когда магниевый электрод погружен в 0,1 М раствор соли MgCl_2 , а цинковый – в 0,01 М раствор соли ZnCl_2 .

Решение. По уравнению Нернста рассчитаем значения электродных потенциалов для концентраций $[\text{MgCl}_2] = 0,1$ моль/л и $[\text{ZnCl}_2] = 0,01$ моль/л:

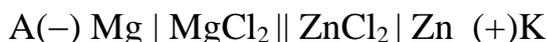
$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,363 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -2,393 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -2,363 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,822 \text{ В}$$

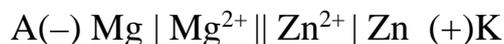
Из сравнения рассчитанных потенциалов ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$) делаем вывод, что магний является анодом, а цинк – катодом. Следовательно, ЭДС гальванического элемента для заданных условий:

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = -0,822 - (-2,393) = 1,571 \text{ В.}$$

Составляем схему гальванического элемента:



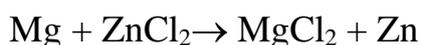
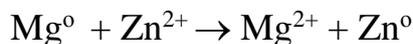
или в ионном виде:



Составляем электронные уравнения электродных процессов:

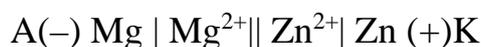


и суммарное уравнение ОВ-реакции (ионно-молекулярное и молекулярное), лежащее в основе работы данного гальванического элемента:



Аналогичные расчеты можно проводить и в обратном направлении. Если нужно построить гальванический элемент с заданным значением ЭДС, на основе формулы Нернста можно рассчитать необходимую концентрацию электролита.

Пример 3. Какой должна быть концентрация соли цинка в растворе, чтобы гальванический элемент



при $[\text{Mg}^{2+}] = 1$ моль/л имел ЭДС, равную 1,57 В?

Решение.

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ}$$

Стандартное значение ОВ-потенциала магниевого электрода

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} = -2,363 \text{ В};$$

$$1,57 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - (-2,363).$$

Отсюда имеем: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,793 \text{ В}$.

По уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$-0,793 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$-0,030 = 0,0295 \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$\lg[\text{Zn}^{2+}] \approx -1$, откуда $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно получить, используя одинаковые электроды, погруженные в растворы одной соли различной концентрации. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*. Электродвижущая сила таких элементов обычно небольшая.

Пример 4. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух свинцовых пластин, погруженных в растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями $C_1 = 0,001$ и $C_2 = 0,01$ моль/л. Опишите работу данного ГЭ.

Решение. Рассчитаем электродные потенциалы по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}]$$

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_1$$

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_2$$

$$\varphi_1 = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,219 \text{ В};$$

$$\varphi_2 = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,189 \text{ В}.$$

При сравнении значений потенциалов видим, что электрод, погруженный в раствор с меньшей концентрацией ионов, имеет меньшую величину электродного потенциала ($-0,219$), в данном ГЭ он выполняет роль анода. Электрод, погруженный в раствор с большей концентрацией, имеет большую величину электродного потенциала ($-0,189$), следовательно, это катод. Электродвижущая сила гальванического элемента:

$$E = -0,189 - (-0,219) = 0,030 \text{ В}.$$

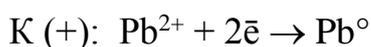
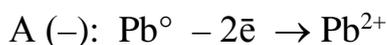
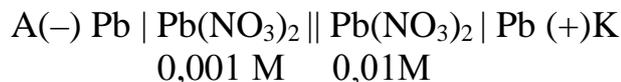
Расчеты можно значительно упростить, если записать в общем виде:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_2 - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_1$$

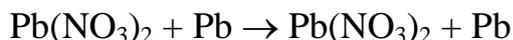
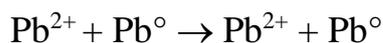
$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Из последней формулы следует, что ЭДС концентрационного элемента пропорциональна логарифму отношения концентраций ионов электролита в обоих полуэлементах.

Составляем схему ГЭ и описываем его работу:



Уравнение токообразующей реакции, лежащей в основе работы ГЭ:



Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате их окислительно-восстановительного взаимодействия с окружающей средой.

В процессах коррозии восстановителем выступает металл, а окислителем – вещества из окружающей среды. Коррозия является гетерогенным процессом, который протекает на поверхности металла.

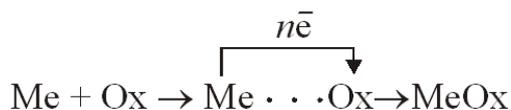
Процессы коррозии классифицируют по различным признакам:

а) по геометрической картине разрушения металла: равномерная, пятнистая, точечная, питтинг, межкристаллитная, растрескивающая;

б) по внешним условиям протекания: коррозия в сухих газах, атмосферная, почвенная (грунтовая), коррозия под действием блуждающих токов;

в) по физико-химическому механизму: химическая и электрохимическая.

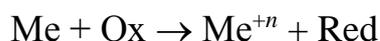
Химическая коррозия – процесс, в котором полуреакции окисления металла и восстановления окислителя происходят одновременно (при перескоке каждого отдельного электрона) и пространственно не



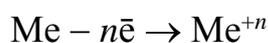
разделены. Схематически это можно показать следующим образом

Коррозия такого типа протекает, например, в сухих газах. Наиболее распространенными агрессивными агентами являются O_2 , Cl_2 , SO_2 и SO_3 , NO и NO_2 , H_2S и другие.

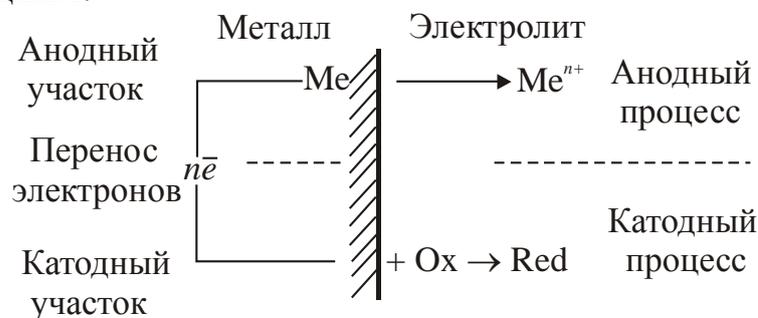
Электрохимическая коррозия отличается тем, что при ее протекании



полуреакции окисления металла и восстановления окислителя



пространственно разделены. Электрохимическая коррозия протекает в результате работы множества коррозионных микрогальванических элементов, возникающих на поверхности металла, соприкасающейся с электролитом. Анодный и катодный процессы идут на различных участках поверхности металла, а электроны переходят по металлу от анодных участков к катодным.



Основными причинами неоднородности металлических изделий и появления анодных и катодных участков являются:

- ✓ контакт деталей, изготовленных из различных металлов;
- ✓ внутренняя химическая неоднородность металлов и сплавов, проявляющаяся в наличии в них кристаллитов (зерен) разного состава, выделений различных фаз на границах кристаллитов и т.п.;
- ✓ неоднородность отдельных кристаллитов по составу;
- ✓ неравномерная деформация деталей и конструкций;
- ✓ неоднородность коррозионной среды;
- ✓ температурные градиенты;
- ✓ электрические, магнитные поля и т.д.

Как правило, ОВ-потенциал соединения металла с неметаллом выше, чем у металла, и ниже, чем у неметалла. Например, для железа, содержащего примеси углерода и цементита Fe_3C :

$$\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{C}} < \varphi_{\text{CO}/\text{C}}.$$

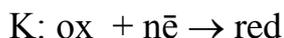
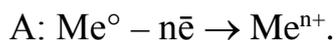
В условиях атмосферной коррозии важнейшими окислителями являются ионы водорода (водородная деполяризация) и молекулярный кислород (кислородная деполяризация), ОВ-потенциалы которых, как известно, зависят от рН среды:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

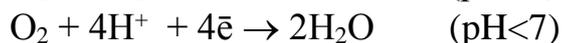
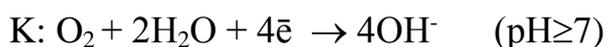
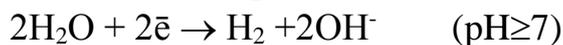
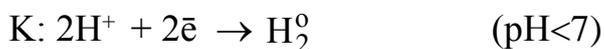
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

Из приведенных уравнений следует, что более сильным окислителем является кислород, но в кислой среде ($\text{pH} < 3$) окислителем чаще всего являются ионы H^+ за счет их высокой концентрации.

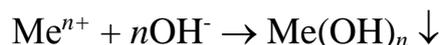
В образующемся коррозионном гальваническом элементе анодные и катодные процессы протекают на поверхности металла, соприкасающейся с коррозионной средой. При этом всегда разрушается металл (на анодных участках) и восстанавливается окислитель (на катодных участках):



Процесс восстановления важнейших окислителей на катодных участках в зависимости от рН среды можно описать схемами:



Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают и вторичные процессы — химическое взаимодействие продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворенными в нем газами с образованием вторичных продуктов, например, труднорастворимых гидроксидов металлов:



Пример 5. Проанализируйте механизм коррозии стали во влажном воздухе.

Решение. Сталь состоит из мелких кристалликов железа и цементита — карбида железа Fe_3C . В этом случае анодные участки возникают на зернах железа: $\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) \ll \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{C})$, а катодные — на цементите. Во влажном воздухе окислителем является молекулярный кислород:

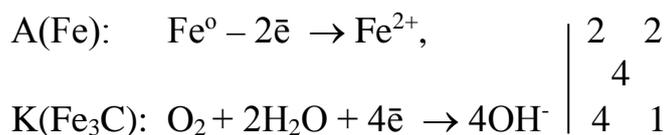


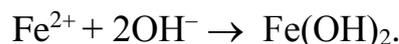
Схема коррозионного гальванического элемента:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



В воде на поверхности железа ионы Fe^{2+} и OH^- образуют практически нерастворимый гидроксид:



В результате в молекулярном виде имеем:



Далее атмосферный кислород частично окисляет неустойчивый гидроксид железа(II) до более устойчивого Fe(OH)_3 бурого цвета:

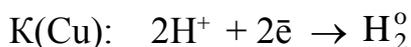
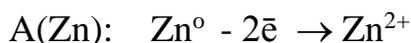


Пример 6. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, напишите уравнение химической реакции, протекающей при коррозии цинка в контакте с медью в среде серной кислоты.

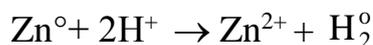
Решение. В контакте двух разных по активности металлов более активный цинк выполняет роль анода, а медь – роль катода

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$$

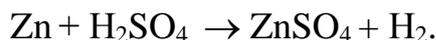
Деполаризатором (окислителем) в кислой среде выступают ионы H^+ :



Суммарная реакция имеет вид:



В молекулярном виде:



В данном случае разрушается цинк, а на катодных участках (на меди) выделяется молекулярный водород.

Защита металлических изделий от коррозии заключается в сохранении свойств металлов и сплавов при воздействии внешней среды.

К наиболее распространенным методам защиты от коррозии можно отнести следующие.

Легирование – введение в металлы компонентов, способствующих образованию на их поверхности защитных пленок.

Изменение свойств коррозионной среды: уменьшение концентрации деполяризатора (нейтрализация раствора, удаление кислорода), добавление антиоксидантов и ингибиторов (замедлителей) коррозии.

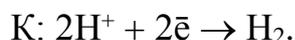
Защитные покрытия применяют для предохранения поверхности металла от воздействия агрессивных сред. Покрытия могут быть органическими (лаки, краски), неорганическими (эмали, керамика) и металлическими. Различают два типа металлических покрытий – *анодные* и *катодные*.

В случае создания *анодного покрытия* изделие покрывают металлом с меньшим электродным потенциалом, чем у защищаемого металла. При этом в случае нарушения целостности покрытия в образующейся гальванической паре анодом будет металл покрытия, который и корродирует, а защищаемый металл становится катодом и не разрушается. Примером анодного покрытия является оцинкованное железо.

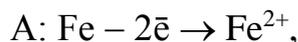
В случае *катодного покрытия* металл покрытия имеет больший электродный потенциал, чем у защищаемого. В этом случае при нарушении целостности покрытия в возникающем гальваническом элементе металл покрытия будет катодом, а анодом выступает защищаемый металл, который и будет корродировать. Поэтому изделия с таким покрытием требуют бережного обращения. При нарушении целостности покрытия металл покрытия не только перестает защищать, но может даже ускорить коррозию защищаемого изделия. Примером катодного покрытия является никелированное железо.

Пример 7. Опишите процесс коррозии луженого (покрытого оловом) железа в кислой среде. К какому типу покрытия следует отнести луженое железо?

Решение. В кислой среде окислителями будут ионы H^+ , которые восстанавливаются на катодных участках



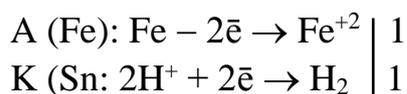
В соответствии с положением железа и олова в электрохимическом ряду напряжений ($\varphi_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,44$ В, $\varphi_{Sn^{+2}/Sn}^0 = -0,14$ В) анодные участки возникнут на железе



а катодом будет олово. Следовательно, покрытие в данном случае является катодным. Схема коррозионного гальванического элемента:



Электродные процессы и суммарное уравнение реакции



В результате коррозии образуются переходящие в раствор ионы железа Fe^{+2} и выделяется молекулярный водород.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Вычислить электродные потенциалы медного электрода в 0,0001, 0,001, 0,01 М растворах сульфата меди. *Ответ:* 0,222; 0,252; 0,281 В

2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых Fe – анод, во втором – катод. Опишите их работу, рассчитайте электродвижущую силу при стандартных условиях.

3. Опишите работу медно-цинкового гальванического элемента и рассчитайте его ЭДС при концентрации ионов цинка 0,1 моль/л, а ионов меди 0,01 моль/л. *Ответ:* 1,07 В.

4. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух медных электродов, один из которых погружен в 0,1 М раствор CuSO_4 , а второй – в 0,001 М раствор этой соли. Рассчитайте его электродвижущую силу. Как называются гальванические элементы такого типа?

Ответ: 0,059 В.

5. Гальванический элемент состоит из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор соли хрома(III). При какой концентрации ионов Cr^{3+} ЭДС этого элемента будет равна нулю? *Ответ:* 0,1 моль/л.

6. К анодному или катодному покрытию можно отнести железо, покрытое хромом, и железо, покрытое никелем? Как будет корродировать то и другое железо в случае нарушения целостности покрытия во влажном воздухе?

7. Приведите схему коррозии контактирующих цинка и кадмия в щелочной среде. Какие продукты коррозии при этом образуются?

8. Можно ли алюминиевые листы соединять медными заклепками? Опишите процесс коррозии, протекающий во влажном воздухе. Какой металл будет разрушаться?

9. Каким металлом, Al или Cd, выгоднее покрывать железо? Опишите процессы коррозии в случае нарушения целостности этих покрытий в кислой среде.

10. Приведите схему коррозии чугуна во влажном воздухе и в кислой среде.

17. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит непосредственное превращение электрической энергии в химическую. Это позволяет осуществлять химические превращения, которые не протекают самопроизвольно при данных условиях ($\Delta G > 0$, $E < 0$). Как и в химических источниках тока, процессы окисления и восстановления при электролизе пространственно разделены и протекают на электродах: аноде (А) и катоде (К).

При решении задач обычно различают электролиз расплавов и растворов электролитов. Кроме этого, выделяют электролиз с нерастворимым (инертным) и растворимым анодом.

Рекомендуется анализа процессов, протекающих при электролизе, проводить в следующем порядке:

- составить уравнение диссоциации электролита (для растворов необходимо учесть диссоциацию как растворенных веществ, так и растворителя);

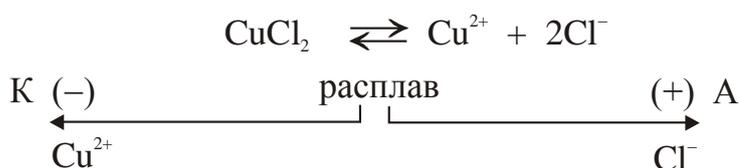
- показать движение ионов в приложенном электрическом поле – катионов к катоду и анионов к аноду;

- составить электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение электролиза;

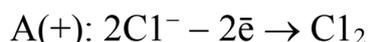
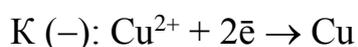
- определить, какие продукты накапливаются в приэлектродных пространствах.

Пример 1. Составить схему электролиза расплава хлорида меди CuCl_2 с графитовыми (инертными) электродами; записать уравнения электродных реакций и общее уравнение электролиза.

Решение. В расплаве соль CuCl_2 практически полностью диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- . При погружении в расплав электродов, присоединенных к внешнему источнику постоянного тока, начинается направленное движение катионов Cu^{2+} к электроду, подключенному к отрицательному полюсу источника тока, а анионов Cl^- – к положительному. Схема электролиза имеет вид:



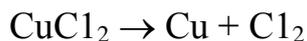
На обоих электродах происходит разрядка ионов, представляющая собой восстановление катионов Cu^{2+} на катоде и окисление анионов Cl^- на аноде



суммарно в ионном виде



и в молекулярной форме

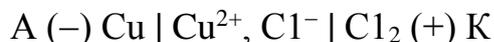


Продуктами электролиза в данном случае являются металлическая медь, осаждаемая на катоде, и газообразный хлор, выделяющийся на аноде.

Обратите внимание, что при электролизе электрод, подключенный к отрицательному полюсу внешнего источника тока, является катодом (на нем протекает процесс восстановления), а к положительному – анодом (на нем протекает процесс окисления). На катод электроны поступают от внешнего источника тока, а с анода – направляются во внешнюю цепь.

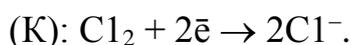
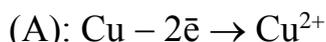
При любом ли напряжении внешнего источника тока возможен электролиз? Нет. Дело в том, что окислительно-восстановительные системы, возникающие на электродах при электролизе, совместно образуют гальванический элемент, который вырабатывает ЭДС, направленную против приложенного внешнего напряжения. Поэтому существует некоторое пороговое напряжение, ниже которого электролиз не протекает.

Покажем это на уже рассмотренном примере. Продукты электролиза (медь и хлор), выделяясь на катоде и аноде, образуют два полуэлемента (электрода): медный $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ и хлорный $\text{Cl}_2|2\text{Cl}^{-}$ в расплаве CuCl_2 . Схема образующейся гальванической ячейки имеет вид

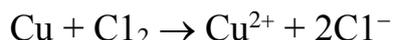


Анодом является имеющий меньший потенциал медный электрод ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0,34 \text{ В}$), а катодом – хлорный ($\varphi_{2\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2}^{\circ} = + 1,36 \text{ В}$).

Электронные уравнения электродных реакций анодного окисления и катодного восстановления имеют вид:



Последние являются полуреакциями суммарной токообразующей окислительно-восстановительной реакции, протекающей в образовавшемся гальваническом элементе



Э.д.с образовавшегося ГЭ равна (при стандартных условиях)

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - \varphi_{\text{A}}^{\circ} = \varphi_{2\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2}^{\circ} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 1,36 - 0,34 = 1,32 \text{ В.}$$

Это и есть то пороговое, минимальное напряжение $U_{\text{min}} = E_{\text{ГЭ}}$, которое необходимо преодолеть для электролиза хлорида меди.

При прохождении электрического тока как в ХИТ, так и в электролитической ячейке, происходит поляризация электродов. В результате во всех случаях потенциал катода понижается, а потенциал

анода повышается. Если при работе ХИТ поляризационные процессы приводят к уменьшению напряжения ХИТ

$$U_{ГЭ} = E_{ГЭ} - (\eta_K + \eta_A) - I(R_M + R_{Э})$$

то при проведении электролиза они же требуют приложения более высокого напряжения

$$U_{эл-з} = E_{ГЭ} + (\eta_K + \eta_A) - I(R_M + R_{Э})$$

где η_K и η_A – катодная и анодная поляризации; R_M – электрическое сопротивление электродов с металлической проводимостью; $R_{Э}$ – электрическое сопротивление электролита.

Анодную (η_A) и катодную (η_K) поляризации при электролизе называют также перенапряжением, поскольку они приводят к увеличению напряжения электролиза. Перенапряжение электродов оказывает сильное влияние на характер процессов при электролизе. От его величины часто зависит, какие частицы будут восстанавливаться и окисляться на электродах, если их в электролите несколько.

Рассмотрим поочередно процессы катодного восстановления и анодного окисления при электролизе водных растворов.

Катодные процессы. Поскольку частицы, способные восстанавливаться на катоде, являются окислителями, то при наличии нескольких таких частиц раньше других восстанавливаются те из них, которые являются более сильными окислителями, т.е. частицы с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В процессе катодного восстановления водных растворов катионы растворенных веществ конкурируют с молекулами растворителя – H_2O или (что термодинамически эквивалентно) с образующимися при диссоциации воды ионами водорода H^+ .

ОВ-потенциал, характеризующий окислительные свойства воды при заданной величине рН, можно определить, исходя как из ОВ-системы $2H_2O/H_2$, так и системы $2H^+/H_2$.

Уравнение Нернста позволяет найти зависимость ОВ-потенциала водородного электрода от рН среды (при $p_{H_2} = 1$ атм):

$$\varphi_{2H_2O/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH.$$

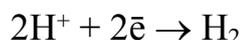
Окислительные свойства воды при рН = 14 и рН = 0 характеризуют ОВ-потенциалы этих систем, равные $\varphi_{2H_2O/H_2} = -0,83$ В и $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ соответственно. При рН = 7 ОВ-потенциал воды составляет

$$\varphi_{2H_2O/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

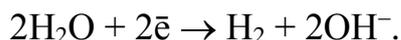
С учетом сказанного все окислители (катионы металлов) можно разделить на три группы:

1. Ионы металлов, стандартный потенциал φ^0 которых значительно ниже, чем потенциал воды ($-0,41$ В в нейтральной среде). К ним относятся

катионы щелочных, щелочно-земельных металлов, магния, алюминия и других металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно до алюминия ($\varphi^\circ < -1,6$ В). Ионы водорода являются значительно более энергичными окислителями, чем катионы таких металлов. Поэтому при электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов этой группы, происходит катодное восстановление водорода, но не металла:



а при электролизе нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$) растворов – восстановление молекул воды



2. Катионы металлов, потенциал которых значительно выше, чем потенциал воды. К ним относятся катионы малоактивных металлов: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} и другие. Они значительно более энергичные окислители, чем вода. Поэтому при электролизе растворов, содержащих такие катионы, происходит восстановление металла, а не катионов водорода



Если в растворе присутствуют несколько катионов этой группы, в первую очередь на катоде восстанавливается металл с наибольшей величиной ОВ-потенциала.

3. Ионы металлов, потенциал которых сравнительно мало отличается от потенциала воды. К ним относятся катионы металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно между алюминием и водородом ($-1,6 \text{ В} < \varphi^\circ < 0 \text{ В}$).

Для этой группы окислителей процессы катодного восстановления сильно зависят от условий электролиза (прежде всего – плотности тока). В одних случаях может происходить восстановление катионов металла, в других – катионов водорода, в третьих – их совместное восстановление. При достаточно большом токе электролиза можно добиться осаждения этих металлов на катоде.

Пример 2. Расплав содержит катионы Na^+ и Al^{3+} . В какой последовательности будут выделяться на катоде металлы при электролизе такого расплава?

Решение. Расположим ОВ-системы, соответствующие указанным катионам, в порядке уменьшения их ОВ-потенциалов:

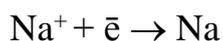
ОВ-система:	Al^{3+}/Al	Na^+/Na
ОВ-потенциал, В:	-1,66	-2,71

Именно в таком порядке частицы будут восстанавливаться на катоде при повышении напряжения от внешнего источника и соответствующем уменьшении катодного потенциала.

Сначала восстанавливается алюминий:



Только после практически полного осаждения алюминия на катоде начнется выделение натрия:



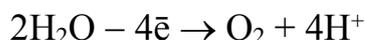
Анодные процессы. Очередность как восстановления, так и окисления частиц при электролизе определяется величиной их ОВ-потенциала. В первую очередь на аноде окисляются частицы с более низким потенциалом.

Если анод изготовлен из металла, имеющего очень высокий потенциал, окислению при электролизе подвергаются частицы раствора электролита. Это случай электролиза с *нерастворимым (инертным)* анодом. При электролизе с нерастворимым анодом последний не претерпевает изменений в ходе процесса и выполняет роль проводника электронов.

Анодные процессы при электролизе водных растворов электролитов необходимо рассматривать с учетом восстановительных свойств воды. ОВ-потенциал этой системы (кислородного электрода), характеризующий восстановительные свойства воды, в значительной степени зависит от рН среды

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{при } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}).$$

Рекомендуется записывать уравнение выделения кислорода на аноде при электролизе кислых и нейтральных растворов ($\text{pH} \leq 7$) как результат окисления молекул воды:



а при электролизе щелочных растворов ($\text{pH} > 7$) – как результат окисления гидроксид-ионов:



Пример 3. Водный раствор содержит анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} . Определите, в какой последовательности будут окисляться эти анионы при электролизе с инертным анодом (условия стандартные). Окисленной формой SO_4^{2-} является персульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Решение. Выпишем табличные значения стандартных потенциалов указанных анионов:

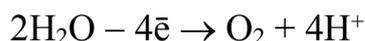
	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	S/S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$
$\varphi^\circ, \text{В}$	2,87	1,36	1,09	0,54	-0,51	2,01

Сравним ОВ-потенциал воды (кислородного электрода), равный +0,82 В в нейтральной среде, с потенциалами заданных анионов. Как видно, сульфат-ион SO_4^{2-} и ион F^- , имеющие значительно более высокий потенциал, чем вода, не могут окислиться в ее присутствии. Анионы окисляются на аноде в такой последовательности: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . После

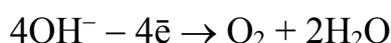
практически полного окисления хлорид-анионов начнется окисление воды с выделением на аноде кислорода.

При решении учебных задач можно пользоваться следующими практическими рекомендациями для определения очередности окисления частиц на инертном аноде при электролизе водных растворов:

1. в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот (кроме F^-);
2. если таких анионов в растворе нет, в окислении участвуют молекулы воды, если раствор кислый или нейтральный ($pH \leq 7$)



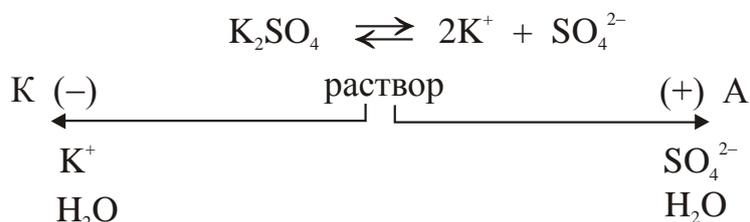
или ионы OH^- , если раствор электролита щелочной ($pH > 7$)



3. Кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и др.), особенно содержащие элемент в высшей степени окисления, не окисляются из водных растворов, как имеющие очень высокие ОВ-потенциалы.

Пример 4. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе раствора K_2SO_4 с нерастворимым анодом. Какие продукты могут быть получены в прикатодном и прианодном пространствах?

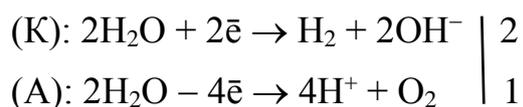
Решение. Составляем схему электролиза



Калий относится к группе металлов, имеющих значительно более низкий потенциал, чем вода ($\varphi_{K^+/K}^0 = -2,93$ В). Поэтому на катоде будет происходить восстановление молекул воды до водорода.

На аноде протекает окисление молекул воды, так как потенциал окисления кислородсодержащего аниона SO_4^{2-} очень высок.

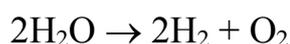
Записываем электронные уравнения электродных процессов:



и суммарно

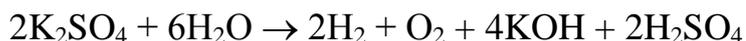


Если катодное и анодное пространства в электролитической ванне не разделены, ионы H^+ и OH^- ассоциируют в молекулы воды и суммарное уравнение будет таким



Как видно, в этом случае происходит электрохимическое разложение растворителя – воды, сопровождающееся выделением водорода на катоде и кислорода на аноде. Растворенная соль обеспечивает достаточно высокую электропроводность раствора.

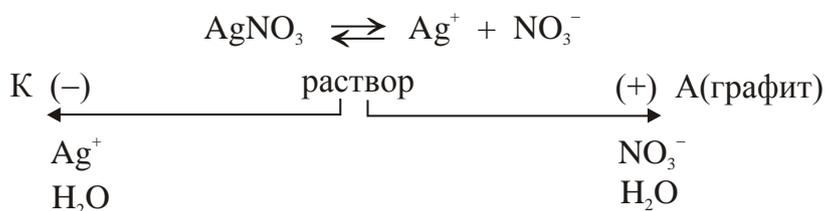
В отсутствие перемешивания и, особенно, при разделении в ванне катодного и анодного пространств у катода ионы K^+ и OH^- дают щелочь KOH . У анода вследствие наличия в растворе анионов SO_4^{2-} и катионов H^+ накапливается серная кислота. Суммарное уравнение химической реакции, протекающей при электролизе с разделенными электродными пространствами, имеет вид:



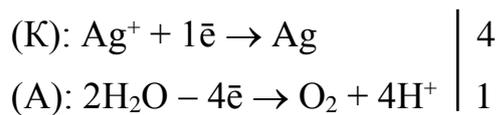
Электролиз с растворимым анодом. Если ОБ-потенциал металлического анода ниже, чем потенциал воды и других восстановителей, имеющих у анода, то окислению подвергается металл анода. В качестве растворимых электродов можно использовать многие металлы, например, никель, медь, серебро и другие.

Пример 5. Написать уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе водного раствора нитрата серебра: а) с графитовым анодом; б) с серебряным анодом.

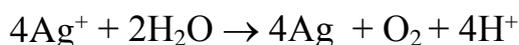
Решение. а) Составляем схему электролиза с графитовым (инертным) анодом



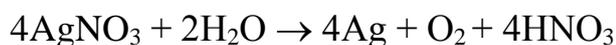
Серебро относится к группе металлов, имеющих значительно более высокий потенциал, чем потенциал воды ($\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80$ В). Поэтому на катоде происходит восстановление катионов серебра. На аноде молекулы воды окисляются раньше кислородсодержащих кислотных остатков NO_3^- .



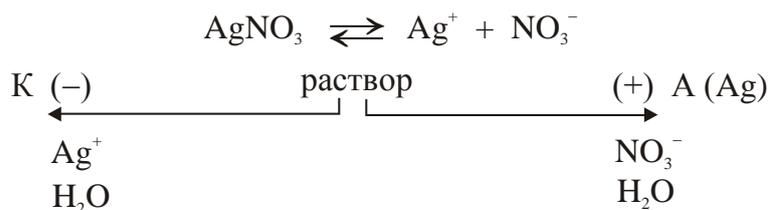
и суммарно



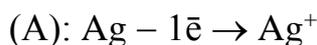
В молекулярном виде



б) Схема электролиза с серебряным анодом:



В этом случае на катоде протекает тот же процесс. Анодное окисление будет другим. Поскольку потенциал серебряного электрода ниже, чем у воды (особенно с учетом большого перенапряжения при анодном выделении кислорода) и анионов NO_3^- , происходит окисление материала анода



Процесс электролиза с растворимым анодом используют для очистки (рафинирования) металлов.

Количественные законы электролиза. Количественные соотношения электролиза находят свое отражение в законах М. Фарадея, которые можно сформулировать так:

а) масса образующегося при электролизе вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит;

б) при электролизе равные количества электричества приводят к превращению эквивалентных количеств веществ, т.е. число эквивалентов вещества А, образовавшегося или разложенного при электролизе, равно числу эквивалентов пропущенного через электролит электричества:

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(Q)$$

Эквивалентом электричества является элементарный заряд, равный заряду электрона или других однократно заряженных частиц. Отсюда следует, в частности, что эквивалентом электрона является сам электрон. Так как заряд одного моля электронов есть постоянная Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль, то число моль эквивалентов электричества равно

$$n_{\text{экв}}(Q) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F}$$

где $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества (заряд), Кл; I – сила тока, А; τ – время пропускания тока, с.

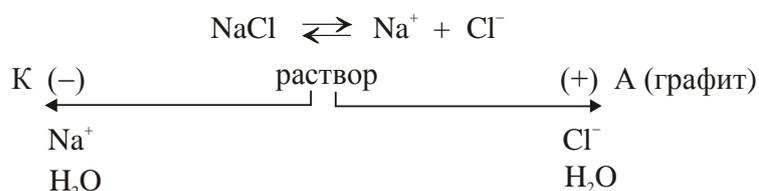
Используя известные выражения числа моль эквивалентов через массу m или объем V (для газа) веществ, получим следующий вид законов Фарадея:

$$\frac{m}{M_{\text{экв}}} = \frac{Q}{F}; \quad \frac{V}{V_{\text{экв}}} = \frac{Q}{F}$$

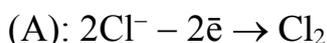
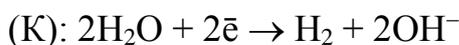
где $M_{\text{экв}}$ и $V_{\text{экв}}$ – соответственно молярные масса и объем эквивалентов вещества.

Пример 6. Рассчитайте массы, а для газообразных продуктов объемы (н.у.) веществ, которые можно получить электролизом водного раствора хлорида натрия с инертным анодом при токе 4 А в течение 30 мин.

Решение. Составляем схему электролиза



Натрий относится к группе металлов, имеющих значительно более низкий ОВ-потенциал ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ} = -2,71 \text{ В}$), чем вода. Поэтому на катоде молекулы воды восстанавливаются до водорода. На аноде окисляются бескислородные кислотные остатки – ионы хлора:



и суммарно



В молекулярном виде:



Как видно, в результате электролиза на катоде выделяется водород, на аноде – хлор, а в растворе у катода образуется NaOH.

Следует отметить, что электролиз растворов хлоридов щелочных металлов широко применяется в технике для получения важнейших продуктов: H₂, Cl₂ и щелочей.

Используем закон Фарадея для расчета числа моль эквивалентов веществ, образующихся при электролизе

$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(Q) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{4 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 0,0746 \text{ моль.}$$

Для расчета масс или объемов продуктов электролиза используем известные соотношения:

$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{m(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(A)} \text{ и } n_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{V(A)}{V_{\text{ЭКВ}}(A)},$$

Тогда

$$m(A) = M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot n_{\text{ЭКВ}}(A) \text{ и } V(A) = V_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot n_{\text{ЭКВ}}(A)$$

Поскольку $M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ г/моль}$, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2) = 1,00 \text{ г/моль}$, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ г/моль}$, получаем

$$m(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0,0746 = 2,98 \text{ г}; m(\text{H}_2) = 1,00 \cdot 0,0746 = 0,0746 \text{ г};$$

$$m(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 0,0746 = 2,65 \text{ г.}$$

Так как для водорода и хлора молярный объем эквивалентов одинаков и равен (при н.у.) $V_{\text{ЭКВ}} = 11,2 \text{ л/моль}$, то

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{Cl}_2) = 11,2 \cdot 0,0746 = 0,836 \text{ л.}$$

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Раствор содержит в одинаковой концентрации ионы Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Au^{3+} . В какой последовательности эти ионы восстанавливаются при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла?

2. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты никеля, серебра и меди?

3. В какой последовательности при постепенном повышении напряжения будут окисляться Fe^{2+} , Sn^{2+} , I^- , OH^- , если их концентрация в растворе одинакова?

4. Почему активные металлы получают электролизом расплавленных соединений, а не их растворов? Составьте уравнения электродных реакций при электролизе расплава и водного раствора KCl на медных электродах.

5. Составьте уравнения электродных реакций при электролизе водного раствора сульфата никеля(II): а) с графитовым анодом; б) с никелевым анодом.

6. Составьте уравнения электродных реакций при электролизе расплава и водного раствора NaCl и рассчитайте, сколько литров хлора (н.у.) можно получить при пропускании через расплав или раствор NaCl 9650 Кл электричества. *Ответ:* 1,12 л.

7. Рассчитайте массу щелочи и объем газообразных хлора и водорода (н.у.), которые можно получить электролизом водного раствора хлорида натрия с инертным анодом при токе 4 А в течение 30 минут.

Ответ: 2,98 г; 0,836 л.

8. Сколько времени надо пропускать ток силой 2,5 А через раствор нитрата серебра, чтобы выделить 15 г серебра?

Ответ: 1 час 29 мин 21 с.

9. При электролизе раствора сульфата натрия на аноде выделилось 5,6 л O_2 (н.у.). Какой объем водорода выделился на катоде?

Ответ: 11,2 л H_2

10. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,48 л хлора (н.у.). Найти массу выделившегося на катоде олова.

Ответ: 23,8 г

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Тривиальные названия некоторых веществ

Название	Химическая формула
Бертолетова соль	KClO_3
Гипосульфит	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Глинозем	Al_2O_3
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Едкий натр (каустическая сода)	NaOH
Едкое кали	KOH
Жженая магнезия	MgO
Известь	
негашеная	CaO
гашеная	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Кальцинированная сода	Na_2CO_3
Карборунд	SiC
Квасцы	
алюмокалиевые	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
железоаммонийные	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
хромокалиевые	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Купорос	
железный	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
медный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Нашатырный спирт	Концентрированный раствор NH_3 в воде
Нашатырь	NH_4Cl
Питьевая сода	NaHCO_3
Поташ	K_2CO_3
Селитра	
аммонийная	NH_4NO_3
известковая (норвежская)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
индийская	KNO_3
чилийская	NaNO_3
Синильная кислота	HCN
Соляная кислота	HCl
Сулема	HgCl_2
Сухой лед	CO_2 (тв.)
Угарный газ	CO
Цементит	Fe_3C

Названия важнейших кислот и их солей

Формула кислоты	Название	
	кислоты	соли
HAlO_2	Метаалюминиевая	Метаалюминат
H_3AlO_3	Ортоалюминиевая	Ортоалюминат
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодородная	Цианид
H_2CO_3	Угльная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
HCl	Хлороводородная	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромовая	Дихромат
HI	Йодоводородная	Йодид
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_2S	Сероводородная	Сульфид
HSCN	Родановодородная	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
H_2SiO_3	Метакремниевая	Метасиликат
H_4SiO_4	Ортокремниевая	Ортосиликат

Общие названия бинарных соединений

Название	Соединение	Пример
Антимониды	Сурьма + металл	Mg_3Sb_2
Арсениды	Мышьяк + металл	Mg_3As_2
Бориды	Бор + металл	Mg_3B_2
Висмутиды	Висмут + металл	Mg_3Bi_2
Галогениды	Галоген + элемент	$CdI_2, SbCl_3$
Гидриды	Водород + элемент	LiH, SiH_4
Карбиды	Углерод + металл	CaC_2, Al_4C_3
Нитриды	Азот + металл	Mg_3N_2, Li_3N
Оксиды	Кислород + элемент	K_2O, Al_2O_3, SO_3
Пероксиды	Кислород + металл	Na_2O_2, BaO_2
Селениды	Селен + элемент	Al_2Se_3, Cu_2Se
Силаны	Кремний + водород	SiH_4, Si_2H_6
Силициды	Кремний + металл	Mg_2Si
Сульфиды	Сера + элемент	BaS, Sb_2S_3
Теллуриды	Теллур + элемент	Al_2Te_3
Фосфиды	Фосфор + металл	Ca_3P_2

Кинетические константы гомогенных реакций

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Реакция	A, c^{-1}	$E_A, \text{кДж/моль}$
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	104
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	$1,0 \cdot 10^{16}$	54
$2O_3 \rightarrow 3O_2 (\text{г})$	$6,0 \cdot 10^{12}$	119
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	$4,0 \cdot 10^9$	53
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1,6 \cdot 10^{14}$	166
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$9,0 \cdot 10^{13}$	186
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$9,4 \cdot 10^{13}$	113
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	$1,5 \cdot 10^{10}$	48
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$3,0 \cdot 10^{10}$	5
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$5,0 \cdot 10^{10}$	16
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	-1

Приложение 5

**Плотность растворов некоторых неорганических кислот и щелочей
в воде при 20°C**

Плотность, г/см ³	Концентрация, массовая доля, %				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
1,000	0,360	2,164	0,261	0,197	0,159
1,010	2,364	3,982	1,731	1,295	1,04
1,020	4,388	5,784	3,242	2,38	1,94
1,030	6,433	7,530	4,746	3,48	2,84
1,040	8,490	9,259	6,237	4,58	3,74
1,050	10,50	10,97	7,704	5,66	4,65
1,060	12,51	12,65	9,129	6,74	5,56
1,070	14,50	14,31	10,56	7,82	6,47
1,080	16,47	15,95	11,96	8,89	7,38
1,090	18,43	17,58	13,36	9,96	8,28
1,100	20,39	19,19	14,73	11,03	9,19
1,110	22,33	20,79	16,08	12,08	10,10
1,120	24,25	22,38	17,43	13,14	11,01
1,130	26,20	23,94	19,76	14,19	11,92
1,140	28,18	25,48	(20,13)	15,22	12,83
1,150	30,14	27,00	(21,38)	16,26	13,73
1,160	32,14	28,51	(22,62)	17,29	14,64
1,170	34,18	30,00	23,95	18,32	15,54
1,180	36,23	31,47	25,21	19,35	16,44
1,190	38,32	32,94	26,47	20,37	17,34
1,200	–	40,58	27,72	21,38	18,25
1,250	–	48,42	33,82	26,34	22,82
1,300	–	56,95	39,68	31,15	27,41
1,350	–	66,97	45,26	35,82	32,10
1,400	–	79,43	50,50	40,37	36,99
1,450	–	96,73	55,45	44,79	42,07
1,500	–	–	60,17	49,10	47,33
1,600	–	–	69,09	–	–
1,700	–	–	77,63	–	–
1,800	–	–	87,69	–	–

**Термодинамические свойства веществ
в стандартном состоянии при 298,15 К**

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Ag (к)	0	42,71	0
AgCl (к)	-127,04	96,11	-109,72
Al (к)	0	28,3	0
AlCl ₃ (к)	-695,3	167,4	-631,18
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1676,0	50,9	-1582,0
BaO (к)	-582,0	70,3	-552,0
BaCO ₃ (витерит)	-1235,0	112,0	-1136,0
C (графит)	0	5,7	0
C (алмаз)	0	2,44	0
CCl ₄ (г)	-106,7	309,41	-64,0
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C ₃ H ₈ (г)	-103,9	269,9	-107,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	172,8	124,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (к)	0	41,63	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	92,8	-1128,7
CaO (к)	-635,6	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cr (к)	0	23,8	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Cu (κ)	0	33,3	0
CuO (κ)	-162,0	46,2	-129,9
Cu₂S (κ)	-79,5	120,0	-86,1
CuSO₄ (κ)	-771,2	113,3	-681,9
F₂ (г)	0	202,9	0
Fe (κ)	0	27,52	0
FeO (κ)	-266,5	54,0	-244,3
Fe₂O₃ (κ)	-822,2	87,4	-740,3
Fe₃O₄ (κ)	-1117,1	146,2	-1014,2
H₂ (г)	0	130,6	0
HBr (г)	-36,24	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H₂O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H₂O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H₂S (г)	-21,0	205,7	-33,8
I₂ (г)	62,24	260,5	19,37
I₂ (κ)	0	116,7	0
Mg (κ)	0	32,51	0
MgCO₃ (κ)	-894,96	85,7	-817,5
MgCl₂ (κ)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (κ)	-601,8	26,9	-569,6
N₂ (г)	0	191,5	0
NH₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH₄NO₃ (κ)	-385,4	151,0	-183,8
N₂O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N₂O₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO₂ (г)	33,5	240,46	51,5
N₂O₄ (г)	9,6	304,3	98,4
N₂O₅ (г)	-42,7	178,0	114,1
Ni (κ)	0	30,12	0
NiO (κ)	-239,7	38,0	-211,6

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
O (г)	247,52	160,95	230,1
O₂ (г)	0	205,0	0
O₃ (г)	142,3	237,6	163,43
PCl₃ (г)	-306,35	311,66	-286,27
PCl₅ (г)	-398,94	352,71	-324,63
P₂O₅ (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
Pb (к)	0	64,9	0
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромбич.)	0	31,9	0
SO₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO₃ (г)	-395,2	256,2	-370,4
Si (к)	0	18,7	0
SiF₆ (г)	-1506,2	284,5	-1468,6
SiO₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Sn (к)	0	51,5	0
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
Sr (к)	0	54,4	0
SrO (к)	-604,0	55,6	-575,0
SrCO₃ (к)	-1176,0	98,3	-1138,0
Ti (к)	0	30,6	0
TiCl₄ (к)	-804,2	252,4	-737,4
TiO₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn (к)	0	41,63	0
ZnCO₃ (к)	-812,6	82,4	-731,4
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnSO₄ (к)	-978,2	124,6	-871,2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	Константа диссоциации	Электролит	Константа диссоциации
<i>Кислоты</i>		H ₂ CO ₃ , I ступень	4,31 · 10 ⁻⁷
HNO ₂	4 · 10 ⁻⁴	II ступень	5,61 · 10 ⁻¹¹
H ₃ BO ₃ , I ступень	5,70 · 10 ⁻¹⁰	H ₂ CrO ₄ , I ступень	1,8 · 10 ⁻¹
H ₂ O	1,8 · 10 ⁻¹⁶	II ступень	3,2 · 10 ⁻⁷
H ₂ SiO ₃ , I ступень	1,0 · 10 ⁻¹⁰	HCOOH	1,77 · 10 ⁻⁴
II ступень	1,0 · 10 ⁻¹²	CH ₃ COOH	1,86 · 10 ⁻⁵
H ₃ AsO ₄ , I ступень	3,62 · 10 ⁻³	HClO	3,0 · 10 ⁻⁸
II ступень	1,70 · 10 ⁻⁷	<i>Основания</i>	
III ступень	2,95 · 10 ⁻¹²	Al(OH) ₃ , I ступень	4,0 · 10 ⁻¹³
H ₃ AsO ₃ , I ступень	5,8 · 10 ⁻¹⁰	NH ₄ OH	1,79 · 10 ⁻⁵
II ступень	3 · 10 ⁻¹⁴	Ba(OH) ₂ , II ступень	2,3 · 10 ⁻¹
H ₃ PO ₄ , I ступень	7,51 · 10 ⁻³	Be(OH) ₂ , II ступень	3,3 · 10 ⁻⁸
II ступень	6,23 · 10 ⁻⁸	H ₂ O	1,8 · 10 ⁻¹⁶
III ступень	2,2 · 10 ⁻¹³	Ca(OH) ₂ , II ступень	5,0 · 10 ⁻²
HF	7,4 · 10 ⁻³	Cu(OH) ₂ , II ступень	3,4 · 10 ⁻⁷
H ₂ SO ₃ , I ступень	1,3 · 10 ⁻²	Sn(OH) ₂ , II ступень	5,0 · 10 ⁻¹³
II ступень	5 · 10 ⁻⁶	Pb(OH) ₂ , I ступень	9,6 · 10 ⁻⁴
H ₂ S, I ступень	5,7 · 10 ⁻⁸	II ступень	6,0 · 10 ⁻⁷
II ступень	1,2 · 10 ⁻¹⁵	AgOH	1,1 · 10 ⁻⁴
HCN	7,2 · 10 ⁻¹⁰	Zn(OH) ₂ , II ступень	4,0 · 10 ⁻⁵

Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25°C

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,50
AuI ₃	$1,0 \cdot 10^{-46}$	46,00
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6,10
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,30
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$	97,00
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₃	$1,3 \cdot 10^{-8}$	7,89
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,00
Cd(OH) ₂ (свежеосажден.)	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) ₂ (состарившийся)	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,78
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50

Продолжение Приложения 8

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,30
GeS	$3,0 \cdot 10^{-35}$	34,50
HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
K ₃ [AlF ₆]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$	2,40
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,60
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
MnS (телесный)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Na ₃ AlF ₆	$4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-28}$	22,50
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,70
NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,00
PbCO ₃	$7,49 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-10}$	8,98
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,96
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$	28,10
Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,80
Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	25,00
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
Zn(CN) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,59
Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
α-ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
β-ZnS (вюрцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60

Приложение 9

Степень гидролиза некоторых солей в 0,1М растворах при 25 °С

Вещество	Степень гидролиза h , %	Вещество	Степень гидролиза h , %
NH ₄ Cl	0,07	NaH ₂ PO ₄	0,0004
CH ₃ COONH ₄	0,5	Na ₂ CO ₃	4,0
(NH ₄) ₂ S	99,0	NaHCO ₃	0,005
NH ₄ HS	7,0	Na ₂ S	9,9
Na ₂ B ₄ O ₇	0,5	NaHS	0,10
Na ₂ SO ₃	0,13	NaClO	0,18
NaHSO ₃	0,0002	KCN	1,2
CH ₃ COONa	0,007	Al ₂ (SO ₄) ₃	3,5
Na ₃ PO ₄	3,4	Al(CH ₃ COO) ₃	40,0
Na ₂ HPO ₄	0,13	Fe(CH ₃ COO) ₃	32,0

Приложение 10

Криоскопическая (K_K) и эбуллиоскопическая (K_3) константы некоторых растворителей

Растворитель	K_K	K_3	$t_{пл}, °C$	$t_{кип}, °C$
Ацетон – (CH ₃) ₂ CO	2,4	1,48	-94,6	56,0
Бензол – C ₆ H ₆	5,1	2,57	5,4	80,2
Вода – H ₂ O	1,86	0,516	0	100
Диэтиловый эфир – (C ₂ H ₅) ₂ O	1,73	2,02	-	34,5
Хлороформ – CHCl ₃	4,9	3,88	-63,2	61,2
Четыреххлористый углерод – CCl ₄	2,90	5,3	-23	76,7
Этиловый спирт – C ₂ H ₅ OH	-	1,16	-114,15	78,39

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах**

к - константа нестойкости для первой стадии, К - общая константа нестойкости

Комплексный ион	<i>k</i>	<i>K</i>	Комплексный ион	<i>k</i>	<i>K</i>
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,48·10 ⁻⁴	9,31·10 ⁻⁸	[HgJ ₄] ²⁻	5,9·10 ⁻³	1,48·10 ⁻³⁰
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	0,17	7,56·10 ⁻⁸	[PbJ ₄] ²⁻	6,3	1,42·10 ⁻⁴
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	0,173	2,80·10 ⁻⁶	[ZnJ ₄] ²⁻	3,9	220
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	7,40·10 ⁻³	2,14·10 ⁻¹³	[Au(CN) ₄] ⁻	-	5·10 ⁻³⁹
[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	0,166	5,30·10 ⁻²⁰	[Cd(CN) ₄] ²⁻	2,8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²⁴
[Mg(NH ₃) ₄] ²⁺	5,00	10,9	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	-	1·10 ⁻²⁴
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	6,45·10 ⁻²	1,12·10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	-	1·10 ⁻³¹
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	7,10·10 ⁻³	3,46·10 ⁻¹⁰	[Hg(CN) ₄] ²⁻	-	4·10 ⁻⁴²
[AlF ₆] ³⁻	0,34	1,44·10 ⁻²⁰	[Ni(CN) ₄] ²⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴
[BeF ₃] ⁻	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻¹⁵	[Zn(CN) ₄] ²⁻	-	1,3·10 ⁻¹⁷
[CrF ₂] ⁺	4,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁸	[Ag(OH) ₂] ⁻	-	-
[FeF ₂] ⁺	9,5·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻¹⁰	[BaOH] ⁺	0,23	0,23
[MgF] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	[BeOH] ⁺	3,3·10 ⁻⁸	3,3·10 ⁻⁸
[NiF] ⁺	0,22	0,22	[CaOH] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²
[AgCl ₂] ⁻	8,7·10 ⁻³	1,76·10 ⁻⁵	[CdOH] ⁺	1,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
[CdCl ₄] ²⁻	-	9,3·10 ⁻³	[CoOH] ⁺	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵
[CrCl ₂] ⁺	-	1,26·10 ⁻²	[CrOH] ²⁺	1,02·10 ⁻¹⁰	1,02·10 ⁻¹⁰
[CuCl] ⁺	0,77	0,77	[CuOH] ⁺	3,4·10 ⁻⁷	3,4·10 ⁻⁷
[FeCl ₂] ⁺	0,22	7,4·10 ⁻³	[FeOH] ⁺	1,3·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴
[HgCl ₄] ²⁻	0,1	8,5·10 ⁻¹⁶	[FeOH] ²⁺	1,55·10 ⁻¹²	1,55·10 ⁻¹²
[PbCl ₄] ²⁻	0,85	7,1·10 ⁻³	[Fe(OH) ₂] ⁺	1,82·10 ⁻¹¹	2,04·10 ⁻²²
[SnCl ₃] ⁻	1,05	2,1·10 ⁻²	[HgOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹¹	5,0·10 ⁻¹¹
[ZnCl ₃] ⁻	0,18	0,71	[In(OH) ₄] ⁻	-	2,5·10 ⁻³⁰
[AgBr ₂] ⁻	1,1·10 ⁻³	7,8·10 ⁻⁸	[MgOH] ⁺	2,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³
[CdBr ₄] ²⁻	0,42	2·10 ⁻⁴	[MnOH] ⁺	5,0·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
[HgBr ₄] ²⁻	5,5·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²¹	[NiOH] ⁺	2,5·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵
[PbBr ₄] ²⁻	-	1,0·10 ⁻³	[PbOH] ⁺	6,0·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷
[AgJ ₄] ³⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴	[SnOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹³	5,0·10 ⁻¹³
[CdJ ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻²	8·10 ⁻⁷	[ZnOH] ⁺	4,0·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵
[Zn(OH) ₄] ²⁻	-	3,6·10 ⁻¹⁶	[Ag(SCN) ₂] ⁻	-	2,7·10 ⁻⁸
[AgSO ₄] ⁻	0,59	0,59	[Cd(SCN) ₄] ²⁻	0,10	1,67·10 ⁻²
[CaSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	[CoSCN] ⁺	2,9·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²
[CdSO ₄]	0,141	0,141	[CrSCN] ²⁺	1,35·10 ⁻²	1,35·10 ⁻²
[CuSO ₄]	4,5·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	[FeSCN] ⁺	4,7·10 ⁻²	4,7·10 ⁻²
[FeSO ₄]	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	[FeSCN] ²⁺	1,12·10 ⁻³	1,12·10 ⁻³
[FeSO ₄] ⁺	6,8·10 ⁻⁵	6,8·10 ⁻⁵	[Hg(SCN) ₄] ²⁻	-	5,9·10 ⁻²²
[HgSO ₄]	4,6·10 ⁻²	4,6·10 ⁻²	[NiSCN] ⁺	6,7·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
[MgSO ₄]	4,4·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	[ZnSCN] ⁺	2,4·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²
[NiSO ₄]	4,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³	[ZnSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
по отношению к водородному электроду при 25°C**

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Al	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
	$\text{Au}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Be	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be} + 4\text{OH}^-$	-2,62
	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
Br	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,33
	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34 +0,52
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0,56 -0,44 -0,04 +0,77
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36 -0,13
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда, pH>7) $2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ моль/л}) + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (нейтральная среда, pH=7) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кислая среда, pH<7)	-0,83 -0,41 0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,79 +0,85 +0,91
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21 +0,53 +1,19 +1,45
K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (щелочная среда, pH>7) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,18 +0,56 +0,60 +1,23 +1,51

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
N	$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO_2 + 2OH^-$	-0,86
	$NO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons NO + 4OH^-$	-0,14
	$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightleftharpoons NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,80
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$2NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons N_2O + 5H_2O$	+1,12
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,25
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ (щелочная среда, pH>7)	+0,41
	$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
	$O_2 + 4H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,82
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+1,24
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$	+2,08
P	$P + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$P + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3$	+0,06
Pb	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 4OH^-$	-0,54
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
	$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,80
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Rb	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2,93

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Si	$\text{SiF}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,70
Sn	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Te	$\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-1,14
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{Sn}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,37
V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18
Zn	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

**Стандартные электродные потенциалы металлов
в водных растворах (φ° , В)**

Me^{n+}/Me^0	φ° , В	Me^{n+}/Me^0	φ° , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	In ³⁺ /In	-0,338
K ⁺ /K	-2,930	Ti ³⁺ /Ti	-0,368
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Tl ⁺ /Tl	-0,336
Ra ⁺ /Ra	-2,916	Co ²⁺ /Co	-0,277
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Mo ³⁺ /Mo	-0,200
Ca ²⁺ /Ca	-2,864	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Na ⁺ /Na	-2,714	Pb ²⁺ /Pb	-0,130
Ac ³⁺ /Ac	-2,600	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
La ³⁺ /La	-2,522	2H⁺/H₂	0,000
Ce ³⁺ /Ce	-2,483	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,130
Y ³⁺ /Y	-2,372	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Re ³⁺ /Re	+0,300
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Bi ³⁺ /Bi	+0,125
Th ⁴⁺ /Th	-1,899	Co ³⁺ /Co	+0,330
Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu ²⁺ /Cu	+0,340
U ³⁺ /U	-1,798	Tc ²⁺ /Tc	+0,400
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,700	Ru ²⁺ /Ru	+0,450
Al ³⁺ /Al	-1,663	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,790
Ti ³⁺ /Ti	-1,208	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Rh ³⁺ /Rh	+0,800
V ²⁺ /V	-1,180	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,840
Nb ³⁺ /Nb	-1,100	Os ²⁺ /Os	+0,850
V ³⁺ /V	-0,868	Hg ²⁺ /Hg	+0,852
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Pd ²⁺ /Pd	+0,915
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Ir ³⁺ /Ir	+1,150
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pt ²⁺ /Pt	+1,190
Ga ³⁺ /Ga	-0,560	Au ³⁺ /Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au ⁺ /Au	+1,691

Использованная литература

1. Курс загальної хімії у прикладах / В. В. Приседський, В. В. Виноградов, О. І. Волкова, І. В. Мнускіна. – Донецьк : ДВНЗ «ДонНТУ», 2011. – 367 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. / Н. С. Ахметов. – Москва : Высш. шк., 1998. – 743 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – Москва : Изд-во "Химия", 1984 . – 135 с.
4. Ерохин, Ю. М. Сборник задач и упражнений по химии : учеб. пособ. для средних спец. учеб. заведений / Ю. М. Ерохин, В. И. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высш. шк., 1998. – 308 с.
5. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева ; под. ред. Р. А. Лидина. – Москва : Химия, 1996. – 480 с.

Приседский Вадим Викторович, д.х.н., профессор

Волкова Елена Ивановна, к.х.н., доцент

Кулишова Татьяна Петровна, к.х.н., доцент

Рублева Людмила Ивановна, к.х.н., доцент

Практикум по общей химии

Учебно-методическое пособие
для студентов технических вузов
(на русском языке)

Редакционно-техническое оформление,
компьютерная верстка *Е.И.Волкова*
Дизайн обложки *В.В.Приседский*