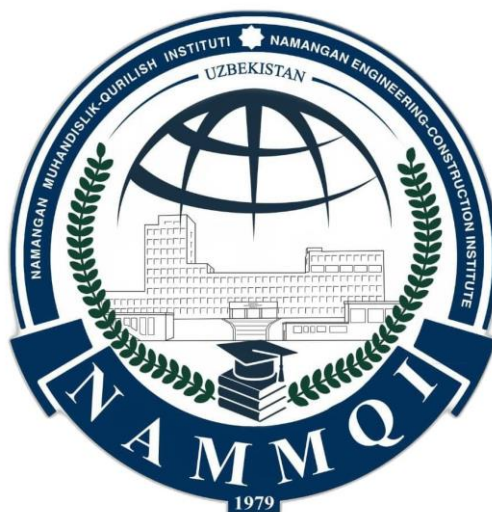


**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ**



**Факультет Автоматизация отрасли
Кафедра Химическая технология
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
по предмету
ХИМИЯ**

Наманган - 2021 г.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО - СТРОИТЕЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ**

КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по предмету

ХИМИЯ

Сфера познания:	100 000	Гуманитарная сфера
	300 000	Сфера технического производства
	600 000	Сфера обслуживания
Направление образования	310000	Инженерная работа
	320000	Технология производства
	5330200	Информатика и информационные технологии
	5310200	Электроэнергетика (по производству, передачи и распределению энергии)
	5310600	Наземные транспортные системы и их эксплуатация (по видам транспорта)

Наманган - 2021 г.

Учебно-методический комплекс составлена на основе примерной программы предмета Химия утвержденного приказом № 418 МВСО Республики Узбекистан от 14.08.2020 г. Приложением № БД на все направлен. обучен. от 14.08.2020 г. и рабочей программы составленной на ее основе.

Составители:

З.Тураев	профессор	кафедры	Химической
	технологии		
М.Абдуллаев	профессор	кафедры	Химической
	технологии		
Б.Хайитов	старший	преподаватель	кафедры
	Химической	технологии	

Рецензент:

Р.Дехканов	доцент	кафедры	Химия	Наманганского
	Государственного Университета			

Учебно-методический комплекс предмета обсуждена на заседании научно-методическом совете НИСИ №_____от «___»_____ 2021 года и рекомендована для использования

СОДЕРЖАНИЕ

I	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	
1.	Материя и движение. Химическая форма движения. Химические явления. Физические явления.	
2.	Атом. Атомно-молекулярное учение. Основные стехиометрические законы химии. Молярный объём. Относительная атомная масса.	
3.	Важнейшие классы неорганических соединений. Оксиды. Свойства. Методы получения. Гидроксиды. Свойства. Методы получения. Кислоты. Свойства. Методы получения. Соли. Кислые соли. Комплексные соединения.	
4.	Периодический закон Д.И.Менделеева. Периодическая система и её строение.	
5.	Химическая связь. Строение молекулы. Взаимодействие молекул.	
6.	Тепловые эффекты химических реакций (Термохимия).	
7.	Химическая кинетика и химическое равновесие	
8.	Вода и ее свойства. Строение жидкой воды. Физические и химические свойства воды.	
9.	Растворимость. Свойства растворов. Явление осмоса. Осмотическое давление и ее роль в природе. Закон Вант-Гоффа.	
10.	Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Свойства электролитов. Ионообменные реакции.	
11.	Гидролиз солей. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведения воды. Водородный показатель pH.	
12.	Окислительно-восстановительные реакции. Значение окислительно-восстановительных реакций. Типы окислительно-восстановительных реакций.	
13.	Физические и химические свойства металлов. Химические свойства металлов.	
14.	Электрохимический ряд активности металлов. Вычисление электродного потенциала металлов на основании уравнения Нернста. Электродный потенциал. Стандартный электродный	

	потенциал. Гальванические элементы.	
15.	Понятие об электролизе. Электролиз и законы электролиза.	
16.	Коррозия металлов и методы её предотвращения. Способы предотвращения коррозии металлов. Активаторы и ингибиторы коррозии.	
II	МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ	
III	ТЕМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ ЗАНЯТИЙ	
IV	ГЛОССАРИЙ	
V	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

I ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

I-тема. Содержание и задачи предмета химия. Основные понятия и стехиометрические законы химии. Материя и движение. Химическая форма движения. Химические явления. Физические явления

План:

1. Содержание и задачи предмета химии.
2. Значение химии в народном хозяйстве.
3. История химии.
4. Развитие предмета химии и химической промышленности в Узбекистане.
5. Химия и экология.

Опорные слова и выражения: *предмет химии, вещество, тело, химические явления, физические явления, простые вещества, сложные вещества, смеси, химическая промышленность, значение предмета химии, химия и экология*

Химия - наука о веществах, закономерностях их превращений (физических и химических свойствах) и применении. В настоящее время известно более 100 тыс. неорганических и более 4 млн. органических соединений.

Вещества - виды материи, дискретные частицы которых имеют конечную массу покоя (сера, кислород, известь и т. д.).

Из веществ состоят физические тела. Каждое вещество имеет определенные физические свойства: агрегатное состояние (жидкое, твердое, газообразное), температуру плавления, кипения, замерзания, плотность, растворимость. Агрегатное состояние может переходить из одного в другое. Величины, количественно отражающие свойства веществ называются физическими константами. Различают чистые вещества (сера, железо, дистиллированная вода) и смеси (природная вода, содержащая соли, сплавы). Смеси называют по веществу, преобладающему в их составе. В природе абсолютно чистых веществ не встречается. Если количество примесей ничтожно мало, то вещество считается условно чистым. Чистое вещество однородно, смеси бывают однородные и неоднородные. Однородные смеси - смесь двух или нескольких веществ, которые не обнаруживаются при помощи аппаратуры (смеси газов, многие жидкости, например, кровь, сплавы).

Различают простые и сложные вещества. Вещества, состоящие из атомов одного вида, называются простыми (S - сера, С - графит, O₂ - кислород, H₂ - водород, все металлы). Вещества, состоящие из атомов разного вида, называются сложными (H₂O - вода, CO₂ - углекислый газ, H₂SO₄ - серная кислота).

Химия — часть естествознания, изучающая свойства веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и структуры.

Химия - наука о веществах, закономерностях их превращений (физических и химических свойствах) и применении. В настоящее время известно более 100 тыс. неорганических и более 4 млн. органических соединений.

Химия изучает состав, строения, свойства и превращения веществ, а также явления, которые сопровождают эти превращения.

Необходимо уточнить, что, во-первых, в химии речь идет о веществах определенного состава и структуры — **химических веществах**, во-вторых, речь идет об относительно низкоэнергетических превращениях — **химических реакциях** — при условиях, близких к обычным (температура, не превышающая

нескольких десятков тысяч градусов, энергия – обычно менее нескольких тысяч килоджоулей на грамм вещества, давление – обычно менее сотен МПа).

Под **химическими свойствами** веществ понимают совокупность химических реакций, в которые они могут вступать. Как и физические свойства (цвет, плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления и кипения), они определяются электронным строением вещества, структурой и составом.

Простое химическое вещество (простое вещество) – это вещество, которое не может быть разложено на другие вещества в условиях химических реакций.

Атом – мельчайшая частица простого вещества, сохраняющая все его основные химические свойства. В физике установлено, что каждый атом состоит из определенного числа протонов и нейтронов, составляющих ядро, и электронов, количество которых равно числу протонов, т. е. атом электронейтрален. Именно атом не может быть превращен в другие атомы в условиях химических реакций.

Элемент – вид атомов, характеризующихся одинаковым числом протонов; элементу присваивается порядковый номер, равный числу протонов в его ядре, и ему дается название, первые буквы (латинского названия) которого являются символом элемента и обычно, кроме того, обозначают один атом. Например, элемент с порядковым номером 18 называется Аргон (Argon – лат.) и обозначается Ar; знак одновременно обозначает наличие одного атома (или одного моля атомов – см. ниже).

Сложным химическим веществом (химическим соединением) является вещество, состоящее из атомов нескольких элементов. Химическое соединение состоит из групп атомов, отражающих его состав, – **формульных единиц (ФЕ)**.

Молекулой называют мельчайшую частицу вещества, способную к самостоятельному существованию и обладающую всеми его химическими свойствами. Например, из молекул состоят вещества: хлороводород HCl (1 атом водорода соединен с 1 атомом хлора), аммиак NH_3 , вода H_2O . В то же время во многих

конденсированных (жидких и твердых) химических соединениях нельзя выделить молекулы, так как они состоят из прочно связанных между собою атомов, на которые невозможно разделить сложное вещество, не изменив существенно его свойства (например, кристаллические NaCl , K_2SO_4 , Fe_2O_3). В этом случае вместо молекул используют формульные единицы (например, K_2SO_4 кр. обозначает формульную единицу вещества, содержащую 2 атома калия, 1 атом серы и 4 атома кислорода). При описании состава и строения вещества часто используют понятие о **структурной единице (СЕ)** – это более

общее понятие, обозначающее любые атомы или их группы (в том числе и ФЕ), которые используются для описания состава или структуры вещества.

Таким образом, состав вещества выражается его **химической формулой**, которая определяет соотношение между количеством атомов элементов в соединении или количеством атомов в простом веществе; она может соответствовать или не соответствовать составу молекулы (например: Cl и Cl_2 , P_2O_3 и P_4O_6 , где сначала дана формула состава вещества, а потом – молекулы).

Эквивалент и эквивалентные массы

Измерения в химии производятся с использованием принятой во всем мире, в том числе и в России, Международной системы единиц измерения (СИ). В этой системе имеется семь основных единиц: метр (м, длина), килограмм (кг, масса), секунда (с, время), ампер (А, сила тока), Кельвин (К, температура), кандела (кд, сила света), и моль (количество вещества).

Относительные атомные и молекулярные массы (A_r , M_r).

Установление стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода – $26,60 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода – $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому с 1961 г. За единицу массы атомов принята $1/12$

массы изотопа углерода ^{12}C – **углеродная единица (у. е.)** или **атомная единица массы (а. е. м.)**.

Масса у. е. составляет $1,66043 \cdot 10^{-27}$ кг ($1,66043 \cdot 10^{-24}$ г).

Относительной атомной массой элемента (Ar) называют отношение абсолютной массы атома к 1/12 части абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Ar показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее 1/12 массы атома ^{12}C . Например, Ar кислорода равна

$$\begin{aligned} 1 \text{ у. е.} &= 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \\ X &= 26,60 \cdot 10^{-24} \text{ г.} \\ \text{Отсюда } X &= 16,02. \end{aligned}$$

Это означает, что атом кислорода примерно в 16 раз тяжелее 1/12 массы атома углерода ^{12}C . Относительные атомные массы элементов (Ar) обычно приводятся в периодической таблице Менделеева.

Относительной молекулярной массой (Mr) вещества называется масса его молекулы, выраженная в у. е.

Mr численно равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она подсчитывается по формуле вещества. Например, относительная молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 будет складываться из:

атомных масс двух атомов водорода	$2 \cdot 1,00 = 2,01;$
атомной массы одного атома серы	$1 \cdot 32,06 = 32,06;$
атомной массы четырех атомов кислорода	$4 \cdot 16,02 = 64,08;$
	<u>98,16.</u>

Значит, **Mr** (H_2SO_4) равна 98,16, или округленно 98. Это означает, что масса молекулы серной кислоты в 98 раз больше 1/12 массы атома изотопа ^{12}C .

Относительные атомные и молекулярные массы – величины относительные, а потому – безразмерные.

Кроме рассмотренных величин, в химии чрезвычайное значение имеет особая величина – **количество вещества**. Количество вещества

определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или др.) этого вещества и выражается в молях.

Моль – это количество вещества, содержащее столько структурных или формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) изотопа ^{12}C .

Понятие «моль» распространяется на любые структурные единицы (это могут быть реально существующие частицы, такие, как атомы (K, O, C), молекулы (H_2 , CO_2), катионы (K^+ , Ca^{2+}), анионы (CO_3^{2-} , I^-), радикалы ($\text{ON}^\bullet$, $\text{NO}_2^\bullet$), формульные единицы (KOH , BeSO_4), электроны и др).

Экспериментально установлено, что в 12 г изотопа ^{12}C содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов (постоянная Авогадро, N_A); ее размерность – моль $^{-1}$. При применении понятия «моль» надо указывать, какие структурные единицы имеются в виду.

Например, 1 моль атомов H содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов H, 1 моль молекул H_2O содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O , 1 моль ионов H^+ содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов H^+ и т. д.

Количество вещества обозначается буквой **n**.

Отношение массы вещества (**m**) к его количеству (**n**) представляет собой **молярную массу** вещества:

$$M = \frac{m}{n}, \text{ г/моль.} \quad (1.1)$$

$$\text{Отсюда} \quad n = \frac{m}{M}, \text{ моль.} \quad (1.2)$$

Молярная масса вещества численно равна относительной молекулярной массе этого вещества (M_r), выраженной в атомных единицах массы. Так, молекула H_2O имеет массу (M_r) 18 а. е. м., а 1 моль H_2O (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) имеет массу 18 г.

Пример 1. Какому количеству вещества соответствует 56 г азота и сколько молекул азота содержится в этом количестве?

Решение. Молярная масса азота (N_2) равна 28 г/моль. Следовательно, 56 г азота соответствуют двум молям. Моль любого вещества

содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц; в двух молях азота содержится $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул.

Пример 2. В результате реакции железа с серой получено 22 г сульфида железа (II). Какое количество сульфида железа соответствует этой массе?

Решение. Молярная масса сульфида железа (II) – FeS – равна 88 г/моль.

Используя формулу (1.2), определим количество FeS: $n = \frac{m}{M} = \frac{22}{88} = 0,25$ моль.

Пример 3. Каковы масса и количество воды, которые образовались при сгорании 8 г водорода?

Решение. Запишем уравнение реакции

$$\begin{array}{ccc} 8 \text{ г} & & X \\ 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} & & \\ 4 \text{ г} & & 2 \cdot 18 \text{ г} \end{array}$$

Записываем молярные массы: $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль.
Вычисляем массу воды по уравнению:

из 4 г водорода получается 36 г воды
из 8 г получается X г

$$X = \frac{8 \cdot 36}{4} = 72 \text{ г воды.}$$

По формуле (1.2) находим количество воды $n = \frac{m}{M} = \frac{72}{18} = 4$ (моль H_2O).

Газовые законы

Многие вещества (например, кислород и водород) существуют в газообразном состоянии. Газы подчиняются определенным законам. Было экспериментально установлено, что все газы (при $t = \text{const}$) одинаково сжимаются (**закон Бойля – Мариотта: $PV = \text{const}$ или $P_1V_1 = P_2V_2$**), обладают одинаковым термическим коэффициентом расширения (**законы Гей – Люссака и Шарля: $V / T = \text{const}$ при постоянном давлении и $P / T = \text{const}$ при постоянном объеме**) и имеют некоторые другие общие свойства. Сочетание обоих законов находит свое выражение в **уравнении Клапейрона**

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{const.} \quad (1.3)$$

(Этим выражением пользуются для приведения объемов газов от одних условий температуры и давления к другим.)

На основе этих газовых законов и своих наблюдений Авогадро сформулировал закон (1811 г.): **в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Если взять 1 моль любого газа, то легко убедиться взвешиванием или измерением объемов, что при нормальных условиях он займет объем 22,4 л. Это так называемый **мольный объем газа.**

Нормальные условия в Международной системе единиц (СИ): давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм.); температура 273 К (0°C).

Если условия отличаются от нормальных, мольный объём имеет другое значение, для расчетов которого можно воспользоваться **уравнением Менделеева – Клапейрона**

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.4)$$

где Р – давление газа; V – объем; m – масса газа; М – молярная масса, Т – температура (К); R – универсальная (молярная) газовая постоянная, численное выражение которой зависит от единиц, определяющих объем газа и его давление.

В Международной системе измерений (СИ) **R = 8,314 Па·м³/моль · К (Дж/моль·К).**

Для внесистемных единиц измерения давления и объема величина

R имеет значения

$$R = 62400 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{мл} / \text{моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 1,99 \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{К}.$$

Эти законы сыграли большую роль в установлении атомно-молекулярного строения газов и в настоящее время широко используются для расчетов количеств реагирующих газов.

Пример 4. Найти массу 200 л хлора при н. у.

Решение. 1 моль газообразного хлора (Cl_2) имеет массу 71 г и занимает объем 22,4 л. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 71 \text{ г} - 22,4 \text{ л} \\ X \text{ г} - 200 \text{ л.} \end{array}$$

Отсюда $X = 200 \cdot 71 / 22,4 = 633,2 \text{ г}$.

Эквивалент. Эквивалентные массы

Количественный подход к изучению химических явлений и установление закона постоянства состава показали, что вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях масс, что привело к введению такого важного понятия, как «**эквивалент**», и установлению **закона эквивалентов: массы взаимодействующих без остатка веществ соотносятся как их эквивалентные массы.** Математическое выражение закона эквивалентов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк},1}}{M_{\text{эк},2}}, \quad (1.5)$$

где $M_{\text{эк},1}$ и $M_{\text{эк},2}$ — эквивалентные массы.

Эквивалент — это частица или часть частицы, которая соединяется (взаимодействует) с одним атомом водорода или с одним электроном.

Из этого определения видно, что понятие «эквивалент» относится к конкретной химической реакции; если его относят к атому в химическом соединении, то имеют в виду реакцию образования этого соединения из соответствующего простого вещества и называют **эквивалентом элемента в соединении.**

В одной формульной единице вещества (В) может содержаться $Z_{\text{В}}$ эквивалентов этого вещества. Число $Z_{\text{В}}$ называют **показателем эквивалентности.**

Фактор эквивалентности (f) – доля частицы, составляющая эквивалент;

$f \leq 1$ и может быть равным 1, 1/2, 1/3 и т. д.;

$$f_B = \frac{1}{Z_B}. \quad (1.6)$$

Масса одного моля эквивалентов, выраженная в граммах, называется молярной эквивалентной массой ($M_{\text{эк}}$, г/моль·экв); численно она равна относительной молекулярной массе эквивалента (кратко ее называют эквивалентной массой).

Пример 5. Определить эквивалент и эквивалентную массу кислорода в H_2O .

Решение. Такая формулировка вопроса предполагает реакцию образования молекулы воды из кислорода и водорода:



т. е. с 1 атомом водорода соединяется $\frac{1}{2}$ атомов кислорода. Следовательно, $Z(\text{O}) = 2$. Масса одного моля атомов кислорода равна 16 г, отсюда $M_{\text{эк}}(\text{O}) = M(\text{O}) \cdot 1/Z = 16/2 = 8$ г/моль.

Эквиваленты одних и тех же элементов в различных химических соединениях могут различаться, так как величина эквивалента зависит от характера превращения, претерпеваемого им. Так, в соединении SO_2 эквивалентная масса серы равна 8 г/моль, что составляет 1/4 от атомной массы, а в соединении SO_3 – 5,3 г/моль, что составляет 1/6 от атомной массы серы ($Z_S = 4$ и 6) соответственно. Практический расчет эквивалентной массы элемента в соединении ведут по формуле

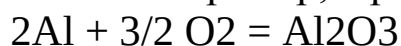
$$M_{\text{эк}}(\text{элемента}) = A_{\text{эк}} = \frac{A}{|\omega|}, \quad (1.7)$$

где A – атомная масса; ω – степень окисления элемента в данном соединении. (Ниже будет показано, что для реакции образования соединения из простых веществ $ZB = I\omega I$).

Например, ZB (Mn) в соединении KMnO_4 ($\omega = +7$) составляет 7, а $M_{\text{эк}}(\text{Mn}) = 55/7 = 7,85$ г/моль; в соединении Mn_2O_3 ($\omega = +3$) – ZB = 3 и $M_{\text{эк}}(\text{Mn}) = 55/3 = 18,3$ г/моль.

Эквивалентная масса вещества в химических реакциях имеет различные значения, в зависимости от того, в каком взаимодействии это вещество участвует. Если во взаимодействии сложного вещества участвует его известное количество или известно количество реагирующих групп, то для расчета эквивалентных масс можно пользоваться следующими правилами и формулами:

а) вещества друг с другом реагируют одинаковыми количествами эквивалентов. Например, в реакции

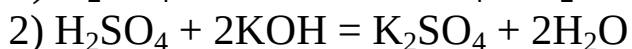
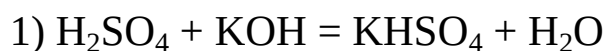


6 моль эквивалентов Al реагируют с таким же количеством кислорода (ZB (Al) = 3, ZB (O) = 2);

б) эквивалентная масса кислоты в реакциях замещения ионов водорода равна

$$M_{\text{эк. кислоты}} = \frac{M}{\text{кол. - во заместившихся ионов } \text{H}^+}. \quad (1.8)$$

Пример 6. Определить эквивалент и эквивалентную массу H_2SO_4 в реакциях:



Решение. В реакции 1 заместился один ион водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен одному молю, а $Z_{\text{B}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot 1 = 98$ г/моль.

В реакции 2 заместились оба иона водорода, следовательно, эквивалент серной ки-

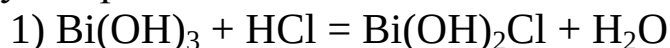
слоты равен двум молям, $Z_{\text{B}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, а $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49$ г/моль.

в) эквивалентная масса основания в реакции замещения ионов гидроксила равна

в) эквивалентная масса основания в реакции замещения ионов гидроксила равна

$$M_{\text{эк. основания}} = \frac{M}{\text{кол-во заместившихся ионов } \text{OH}^-}. \quad (1.9)$$

Пример 7. Определить эквивалент и эквивалентные массы гидроксида висмута в реакциях:



Решение. 1) $Z_{\text{В}} (\text{Bi}(\text{OH})_3) = 1$, $M_{\text{эк}}(\text{Bi}(\text{OH})_3) = 260$ г/моль (так как из трех ионов гидроксила заместился один);

2) $Z_{\text{В}} (\text{Bi}(\text{OH})_3) = 3$, а $M_{\text{эк}} (\text{Bi}(\text{OH})_3) = 260/3 = 86,3$ г/моль (так как из трех ионов OH^- заместились все три);

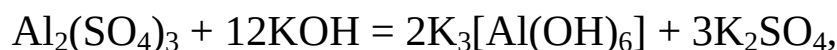
г) эквивалентная масса соли в реакциях полного замещения катиона или аниона равна

$$M_{\text{эк. соли}} = \frac{M}{\text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}}$$

или ,

$$M_{\text{эк. соли}} = \frac{M}{\text{заряд аниона} \cdot \text{кол-во анионов}} \quad (1.10)$$

Так, $Z_{\text{В}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \cdot 2 = 6$. Однако в реакции эта величина может быть больше (неполное замещение) или меньше (комплексобразование). Если, например, это соединение участвует во взаимодействии по реакции



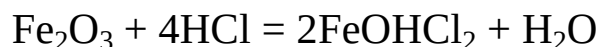
то при этом три аниона с суммарным зарядом 6 замещаются 12 OH^- ионами, следовательно, 12 эквивалентов этого вещества должно вступать в реакцию. Таким образом, $Z_{\text{В}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 12$;

д) эквивалентная масса оксида в реакциях полного замещения равна

$$M_{\text{эк. оксида}} = \frac{M}{\text{степень окисл. элем.} \cdot \text{кол-во атомов элем.}}. \quad (1.11)$$

Например, $Z_B(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3 \cdot 2 = 6$; $M_{\text{эк}} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot Z_B = 160 \cdot 1/6 = 26,6$ г/моль.

Однако в реакции



$Z_B(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4$, $M_{\text{эк}} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot Z_B = 160 \cdot 1/4 = 40$ г/моль, так как Fe_2O_3 взаимодействует с четырьмя эквивалентами HCl .

При решении задач, связанных с газообразными веществами, целесообразно пользоваться значением **эквивалентного объема**. Это объем,

занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества. Для водорода при н.у. этот объем равен 11,2 л (молярный объем H_2 составляет 22,4 л, а так как $M_{\text{эк}}(\text{H}) = 1$ г, то эквивалентный объем будет в 2 раза меньше молярного, т. е. 11,2 л).

Пример 8. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода (н. у.). Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.5) массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$\frac{m_{\text{оксида}}}{V_{(\text{H}_2)}} = \frac{M_{\text{эк оксида}}}{V_{\text{эк}(\text{H}_2)}}; \quad \frac{1,80}{0,883} = \frac{M_{\text{эк}}}{11,2}.$$

Отсюда

$$M_{\text{эк. оксида}} = \frac{1,8 \cdot 11,2}{0,883} = 24,2 \text{ (г/моль)}; \quad M_{\text{эк. оксида}} = M_{\text{эк. металла}} + M_{\text{эк. (O)}},$$

тогда $M_{\text{эк. металла}} = M_{\text{эк. оксида}} - M_{\text{эк. (O)}} = 24,2 - 8 = 16,2$ г/моль.

($M_{\text{эк}}(\text{O}) = 16/2 = 8$ г/моль).

Пример 9. Вычислить эквивалентную массу цинка, если 1,168 г Zn вытеснили

из кислоты 438 мл H_2 ($t = 17^\circ\text{C}$ и $P = 750$ мм рт. ст.).

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.5)

$$\frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Zn})}{M_{\text{эк}}(\text{H})}$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона (1.4)

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot 438 \cdot 2}{62400 \cdot 290} = 0,036 \text{ г};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{H})}{m_{\text{H}_2}} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,6 \text{ г/моль}.$$

Определение атомных и молекулярных масс

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул; однако они имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше другого, во сколько раз больше его молярная масса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (1.12)$$

где D – относительная плотность одного газа (1) к другому (2) – величина безразмерная. Отсюда

$$M_1 = M_2 \cdot D. \quad (1.13)$$

Пример 10. Масса 1 л газа (н. у.) равна 1,25 г. Вычислить: а) M газа; б) массу одной молекулы газа; в) плотность газа относительно воздуха.

Решение. Молярную массу газа найдем по мольному объему (1 моль газа при н. у. занимает $V = 22,4$ л):

а) 1 л газа имеет массу 1,25 г

22,4 л — X г

$X = 28 \text{ г}; M_{\text{газа}} = 28 \text{ г/моль};$

б) 1 моль газа — $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул — 28 г

1 молекула — X г

$$X = \frac{28}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ г};$$

$$\text{в) из (1.12) } D \text{ газа по воздуху} = \frac{M_{\text{газа}}}{M_{\text{воздуха}}} = \frac{28}{29} = 0,96, \text{ т. е. данный газ легче}$$

воздуха в 0,96 раза.

(Средняя молекулярная масса воздуха $M_{\text{возд.}} = 29 \text{ г/моль}$).

Пример 11. Анализ показал, что соединение состоит из 30,43 % азота и 69,57 % кислорода. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 46. Определить его молекулярную массу и формулу.

Решение. Согласно (1.13) определяем относительную молекулярную массу вещества

$$M_r = 2D_{H_2} = 2 \cdot 46 = 92 \text{ г/моль.}$$

Формулу вещества примем N_xO_y . Чтобы найти соотношение между x и y , надо разделить весовые количества (в данном примере процентное содержание) азота и кислорода на соответствующие атомные массы:

$$x : y = \frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17 : 4,34 = 1 : 2.$$

Отсюда простейшая формула вещества – NO_2 , которой соответствует молекулярная масса 46. Разделив 92 на 46, получим 2. Значит, простейшую формулу надо удвоить, т. е. истинная формула вещества – N_2O_4 .

Атомные, молярные и молекулярные массы атомов и молекул можно определять, как показано выше, из закона эквивалентов и из газовых законов. Кроме того, их находят приближенно **методом Менделеева**, как среднее арифметическое атомных масс соседних по периодической системе атомов. Можно также оценить значение атомной массы по удельной теплоёмкости из закона **Дюлонга и Пти**: атомные теплоёмкости простых твердых веществ примерно одинаковы и составляют около $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Примечание: атомная теплоёмкость вещества примерно определяется количеством колебаний, которое может совершать атом в кристаллической решётке; число таких колебаний в трехмерной

решётке равно трем; каждому колебанию соответствует энергия, равная $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, что и даёт около $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$:

$$A' \approx \frac{25 (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})}{C_{\text{уд}} (\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})} = \frac{25}{C_{\text{уд}}} [\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}]. \quad (1.14)$$

Зная неточное значение атомной массы A' и точное значение $M_{\text{эк}}$ для данного элемента из опыта и принимая во внимание, что валентность – целое число, можно найти точное значение A .

Пример 12. При взаимодействии 1,168 г металла с серной кислотой выделилось 438 мл водорода (объем измерен при 17 °C и 750 мм рт. ст.). Удельная теплоемкость металла – 0,39 Дж/г. Вычислить атомную массу металла и определить, какой это металл.

Решение

1. По уравнению (1.4) Клапейрона – Менделеева вычисляем массу вытесненного водорода

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(\text{H}_2)}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot 438 \cdot 2}{624000 \cdot 2990} = 0,036 \text{ г.}$$

2. По закону эквивалентов (1.5) определяем эквивалентную массу металла

$$M_{\text{эк Me}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{эк(H)}}}{m(\text{H}_2)} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

3. По закону Дюлонга и Пти (1.14) находим приблизительную атомную массу металла

$$A' \approx \frac{25}{C_{\text{уд}}} = \frac{25}{0,39} = 64,1 \text{ г/моль.}$$

4. По эквивалентной массе и приблизительной атомной массе металла определяем валентность:

$$V = \frac{64,1}{32,69} = 1,96 \approx 2.$$

5. Рассчитываем точную атомную массу и по ней находим металл в периодической системе:

$$A_r = M_{\text{эк}} \cdot V = 32,69 \cdot 2 = 65,38.$$

Это цинк (Zn).

Точные значения относительных атомных масс (A_r) приводятся в Периодической системе Д. И. Менделеева под символами элементов. Они представляют собой средние значения атомных масс всех природных изотопов с учетом их относительного содержания в природе.

Пример 13. Природный кислород состоит из изотопов ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %) и ^{18}O (0,2 %). Определить относительную атомную массу элемента кислорода.

Решение. $A_r = 16 \cdot 0,9976 + 17 \cdot 0,0004 + 18 \cdot 0,002 = 16,0$.

Точные значения атомных масс почти всех элементов, однако, были определены из химических реакций с использованием весового анализа (так как взвешивание можно производить с очень высокой точностью).

Пример 14. Определить атомную массу серебра, если при взаимодействии 1 г его с азотной кислотой получилось 1,57479 г нитрата серебра.

Решение. Запишем уравнение реакции $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Если известны $A_r(\text{N}) = 14,0067$ и $A_r(\text{O}) = 15,9994$, то, пользуясь уравнением реакции, можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{lcl} & \text{из 1 г Ag получено} & 1,57479 \text{ г} \\ \text{AgNO}_3 & & \\ \text{из } A \text{ г Ag получится} & (A + 14,0067 + 3 \cdot 15,9994) \text{ г AgNO}_3, & \\ \text{т. е.} & \frac{1}{A} = \frac{1,57479}{A + 62,0049}; & A = \frac{62,0049}{0,57479} = 107,8733 \text{ г/моль.} \end{array}$$

Точные значения атомных масс определялись также методами масс-спектрографии и рентгенографии.

Химические формулы. Валентность

Химическая формула отражает состав (структуру) химического соединения или простого вещества. Например, H_2O — два атома водорода соединены с атомом кислорода. Химические формулы содержат также некоторые сведения о структуре вещества: например,

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – в этих формулах указаны некоторые устойчивые группировки (OH , SO_4), которые входят в состав вещества – его молекулы, формульной или структурной единицы (ФЕ или СЕ).

Молекулярная формула указывает число атомов каждого элемента в молекуле. Молекулярная формула описывает только вещества с молекулярным строением (газы, жидкости и некоторые твердые вещества). Состав вещества с атомной или ионной структурой можно описать только символами формульных единиц.

Формульные единицы указывают простейшее соотношение между числом атомов разных элементов в веществе. Например, формульная единица бензола – CH , молекулярная формула – C_6H_6 .

Структурная (графическая) формула указывает порядок соединения атомов в молекуле (а также в ФЕ и СЕ) и число связей между атомами.

Рассмотрение таких формул привело к представлению о **валентности** (*valentia* – сила) как о способности атома данного элемента присоединять к себе определенное число других атомов. Можно выделить три вида валентности: стехиометрическую (включая степень окисления), структурную и электронную.

1. Стехиометрическая валентность. Количественный подход к определению валентности оказался возможным после установления понятия «эквивалент» и его определения по закону эквивалентов. Основываясь на этих понятиях, можно ввести представление о **стехиометрической валентности** – это число эквивалентов, которое может к себе присоединить данный атом, или – число эквивалентов в атоме. Эквиваленты определяются по количеству атомов водорода, т. е. $V_{\text{стх}}$ фактически означает число атомов водорода (или эквивалентных ему частиц), с которыми взаимодействует данный атом:

$$V_{\text{стх}} = Z_{\text{В}} \quad \text{или} \quad V_{\text{стх}} = \frac{A}{M_{\text{ЭК}}}. \quad (1.15)$$

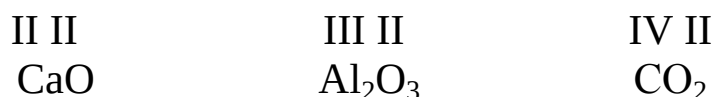
Например, в SO_3 ($\omega \text{ S} = +6$); $Z_{\text{В}}(\text{S})$ равен 6; $V_{\text{стх}}(\text{S}) = 6$.

Эквивалент водорода равен 1, поэтому для элементов в приведенных ниже соединениях $Z_B(\text{Cl}) = 1$; $Z_B(\text{O}) = 2$; $Z_B(\text{N}) = 3$, а $Z_B(\text{C}) = 4$.

Численное значение стехиометрической валентности принято обозначать римскими цифрами:



В тех случаях, когда элемент не соединяется с водородом, валентность искомого элемента определяется по элементу, валентность которого известна. Чаще всего ее находят по кислороду, поскольку валентность его в соединениях обычно равна двум. Например, в соединениях:



При определении стехиометрической валентности элемента по формуле бинарного соединения следует помнить, что суммарная валентность всех атомов одного элемента должна быть равна **суммарной валентности всех атомов другого элемента**.

Зная валентность элементов, можно составить химическую формулу вещества. При составлении химических формул можно соблюдать следующий порядок действий:

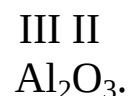
1) пишут рядом химические символы элементов, которые входят в состав соединения: KO AlCl AlO;

2) над символами химических элементов проставляют их валентность:



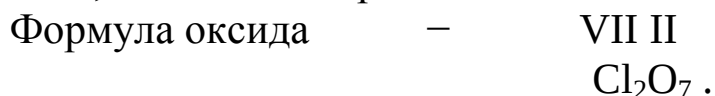
3) используя выше сформулированное правило, определяют наименьшее общее кратное чисел, выражающих стехиометрическую валентность обоих элементов (2, 3 и 6 соответственно);

4) делением наименьшего общего кратного на валентность соответствующего элемента находят индексы:



Пример 15. Составить формулу оксида хлора, зная, что хлор в нем семивалентен, а кислород – двухвалентен.

Решение. Находим наименьшее кратное чисел 2 и 7 – оно равно 14. Разделив наименьшее общее кратное на стехиометрическую валентность соответствующего элемента, находим индексы: для атомов хлора $14/7 = 2$, атомов кислорода $14/2 = 7$.



Степень окисления также характеризует состав вещества и равна стехиометрической валентности со знаком «плюс» (для металла или более электроположительного элемента в молекуле) или «минус»:

$$\omega = \pm V_{\text{стх.}} \quad 1.16$$

Определяется ω через $V_{\text{стх.}}$, следовательно, через эквивалент, и это означает, что $\omega(\text{H}) = \pm 1$; далее опытным путем могут быть найдены ω всех других элементов в различных соединениях. В частности, важно, что ряд элементов имеют всегда или почти всегда постоянные степени окисления.

Полезно помнить следующие правила определения степеней окисления:

1) $\omega(\text{H}) = \pm 1$ ($\omega = +1$ в H_2O , HCl ; $\omega = -1$ в NaN , CaH_2).

2) F (фтор) во всех соединениях имеет $\omega = -1$, остальные галогены с металлами, водородом и другими более электроположительными элементами тоже имеют $\omega = -1$.

3) Кислород в обычных соединениях имеет $\omega = -2$ (исключения – пероксид водорода и его производные – H_2O_2 или BaO_2 , в которых кислород имеет степень окисления -1 , а также фторид кислорода OF_2 , в котором степень окисления кислорода равна $+2$).

4) Щелочные (Li–Fr) и щелочно-земельные (Ca–Ra) металлы всегда имеют степень окисления, равную номеру группы, т. е. +1 и +2 соответственно.

5) Al, Ga, In, Sc, Y, La и лантаноиды (кроме Ce) – $\omega = +3$.

6) Высшая степень окисления элемента равна номеру группы периодической системы, а низшая равна (№ группы – 8). Например, высшая ω (S) = +6 в SO_3 , низшая $\omega = -2$ в H_2S .

7) Степени окисления простых веществ приняты равными нулю.

8) Степени окисления ионов равны их зарядам.

9) Степени окисления элементов в соединении компенсируют друг друга так, что их сумма для всех атомов в молекуле или нейтральной формульной единице равна нулю, а для иона – его заряду. Это можно использовать для определения неизвестной степени окисления по известным и составления формулы многоэлементных соединений.

Пример 16. Определить степень окисления хрома в соли K_2CrO_4 и в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Решение. Принимаем $\omega(\text{K}) = +1$; $\omega(\text{O}) = -2$. Для структурной единицы K_2CrO_4 имеем $2 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0$, отсюда $X = \omega(\text{Cr}) = +6$.

Для иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеем $2 \cdot X + 7 \cdot (-2) = -2$, $X = \omega(\text{Cr}) = +6$, т. е. степень окисления хрома в обоих случаях одинакова.

Пример 17. Определить степень окисления фосфора в соединениях P_2O_3 и PH_3 .

Решение. В соединении P_2O_3 $\omega(\text{O}) = -2$. Исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления молекулы должна быть равной нулю, находим степень окисления фосфора: $2 \cdot X + 3 \cdot (-2) = 0$, отсюда $X = \omega(\text{P}) = +3$.

В соединении PH_3 $\omega(\text{H}) = +1$, отсюда $X + 3 \cdot (+1) = 0$; $X = \omega(\text{P}) = -3$.

Пример 18. Напишите формулы оксидов, которые можно получить при термическом разложении перечисленных ниже гидроксидов:



Решение. H_2SiO_3 . Определяем степень окисления кремния: $\omega(\text{H}) = +1$, $\omega(\text{O}) = -2$, откуда $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$; $\omega(\text{Si}) = X = +4$. Формула оксида – SiO_2 .

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – заряд гидроксогруппы равен -1 , следовательно, $\omega(\text{Fe}) = +3$ и формула соответствующего оксида – Fe_2O_3 .

H_3AsO_4 – степень окисления мышьяка в кислоте $3 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0$;

$X = \omega(\text{As}) = +5$. Таким образом, формула оксида – As_2O_5 .

H_2WO_4 – $\omega(\text{W})$ в кислоте равна $+6$. Таким образом, формула соответствующего оксида – WO_3 .

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – так как имеется две гидроксогруппы, заряд которой равен -1 , следовательно, $\omega(\text{Cu}) = +2$ и формула оксида – CuO .

Большинство элементов имеют по несколько степеней окисления. Рассмотрим, как с помощью таблицы Д. И. Менделеева можно определить основные степени окисления элементов.

Устойчивые степени окисления элементов главных подгрупп можно определять по следующим правилам:

- У элементов I–III групп существуют единственные степени окисления – положительные и равные по величине номерам групп (кроме таллия, имеющего $\omega = +1$ и $+3$).

- У элементов IV–VI групп, кроме положительной степени окисления, соответствующей номеру группы, и отрицательной, равной разности между числом 8 и номером группы, существуют еще промежуточные степени окисления, обычно отличающиеся между собой на две единицы. Для IV группы степени окисления соответственно равны $+4$, $+2$, -2 , -4 ; для V группы – соответственно -3 , -1 , $+3$, $+5$ и для VI группы соответственно $+6$, $+4$, -2 .

- У элементов VII группы существуют все степени окисления: от $+7$ до -1 , различающиеся на две единицы, т. е. $+7$, $+5$, $+3$, $+1$ и -1 .

В группе галогенов выделяется фтор, который не имеет положительных

степеней окисления и в соединениях с другими элементами существует только в одной степени окисления « -1 ». (Имеется

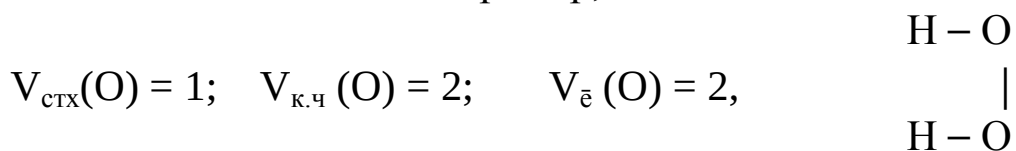
несколько соединений галогенов с четными степенями окисления: ClO , ClO_2 и др.).

У элементов **побочных подгрупп** нет простой связи между устойчивыми степенями окисления и номером группы. У некоторых элементов побочных подгрупп устойчивые степени окисления следует просто запомнить. К таким элементам относятся: Cr (+3 и +6), Mn (+7, +6, +4 и +2), Fe , Co и Ni (+3 и +2), Cu (+2 и +1), Ag (+1), Au (+3 и +1), Zn и Cd (+2), Hg (+2 и +1).

Для составления формул трех- и многоэлементных соединений по степеням окисления необходимо знать степени окисления всех элементов. При этом количество атомов элементов в формуле определяется из условия равенства суммы степеней окисления всех атомов заряду формульной единицы (молекулы, иона). Например, если известно, что в незаряженной формульной единице имеются атомы K , Cr и O со степенями окисления, равными +1, +6 и -2 соответственно, то этому условию будут удовлетворять формулы K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и многие другие; аналогично этому иону с зарядом -2, содержащему Cr^{+6} и O^{-2} , будут соответствовать формулы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и т. д.

2. Координационная (структурная) валентность, или координационное число $V_{\text{к.ч}}$, определяет число соседних атомов. Например, в молекуле SO_3 у серы число соседних атомов кислорода равно трем и $V_{\text{к.ч}} = 3$, $V_{\text{стх}} = V_{\text{св}} = 6$.

3. Электронная валентность $V_{\text{е}}$ – число химических связей, образуемых данным атомом. Например, в H_2O_2

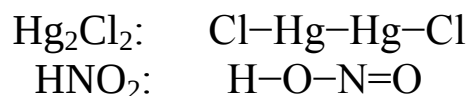


т. е. имеются химические соединения, в которых стехиометрическая и электронная валентности не совпадают (см. разд. 1.3); к ним, например, относятся и комплексные соединения.

Координационная и электронная валентности более подробно рассматриваются в разделах «Химическая связь» и «Комплексные соединения».

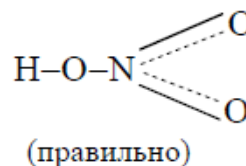
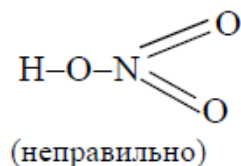
Структурные формулы

В веществах (молекулярных, ионных, ковалентных, металлических) атомы связаны друг с другом в определённой последовательности, а между парами атомов (между химическими связями) имеются определённые углы. Всё это необходимо для характеристики веществ, так как от этого зависят их физические и химические свойства. Сведения о геометрии связей в веществах частично или полностью отражаются в структурных формулах. В этих формулах связь между атомами изображают чертой. Например, H_2O изображают так: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$



При изображении структурных формул часто принимают, что электронная валентность совпадает со стехиометрической. Такие структурные формулы несут информацию о составе и порядке расположения атомов, но не содержат правильных сведений о связях.

Например, HNO_3 :



Здесь $V_{\text{стх}}(\text{N}) = 5$, однако $V_{\text{э}}(\text{N}) = 4$.

Структурные формулы, построенные по стехиометрическим валентностям ($V_{\text{стх}}$), иногда называются **графическими**.

Соединения, в которых у всех элементов $V_{\text{стх}}$ действительно совпадает с электронной валентностью ($V_{\text{э}}$), называют простыми соединениями; к ним относятся только некоторые молекулярные соединения (например: CO_2 , SO_2 , SO_3 , CH_4 , ClF_3 и др.). Соединения, в которых это условие не выполняется, называются **сложными**. К ним относятся, например, все комплексные соединения, CO , H_2O_2 и др.

Большинство оксидов, кислот, оснований и солей существуют в виде твердых или жидких соединений с частично ионными связями или в виде растворов, в которых соединения диссоциированы на ионы

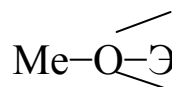
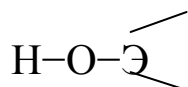
и которые, в свою очередь, гидратированы. Поэтому даже при совпадении $V_{\text{стх}}$ и $V_{\bar{e}}$ графические формулы не соответствуют структуре, а носят формальный, условный характер, показывая, как могли бы соединяться атомы, если бы вещество состояло из молекул, соответствующих формуле.

Истинную структурную формулу можно изобразить лишь на основании исследования реальной структуры вещества – экспериментально или теоретически (см. разд. учебников химии «Химическая связь»).

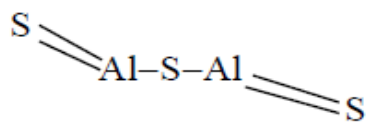
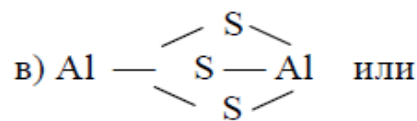
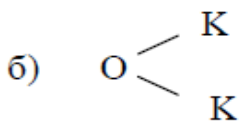
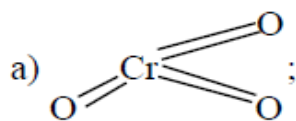
При изображении структурных (графических) формул нужно выполнять следующие простые правила:

1) число чёрточек, исходящих от каждого атома, равно его валентности ($V_{\text{стх}} = V_{\bar{e}}$);

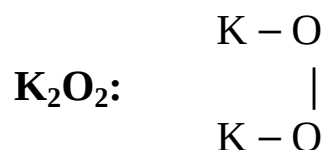
2) в обычных кислотах и солях со сложным кислородсодержащим катионом атомы Н и Ме соединяются с кислотообразующим элементом через кислород



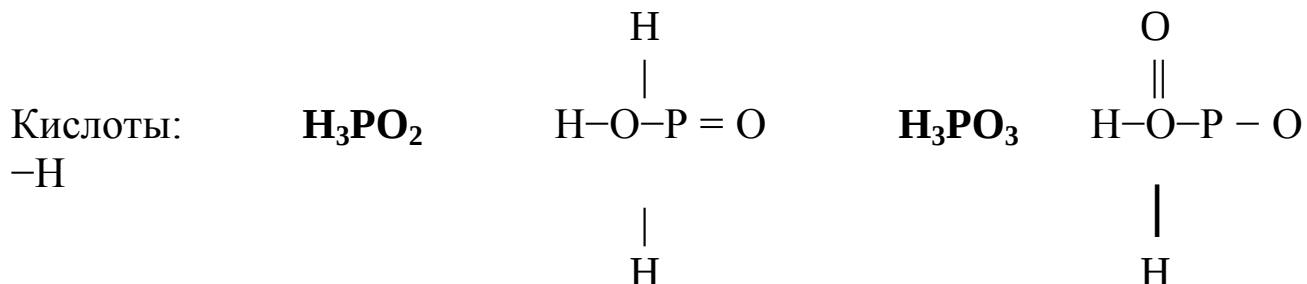
3) одинаковые атомы не соединяются между собой, не образуют гомоцепей, они соединяются через атомы неметалла: а) CrO_3 ; б) K_2O ; в) Al_2S_3 :



Правила нарушаются в сложных соединениях, например в пероксид персульфо – соединениях:



Некоторые кислоты и соли фосфора также являются сложными соединениями.



Химические явления: одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, при этом состав ядер атомов не изменяется.

Физические явления: меняется физическое состояние веществ (парообразование, плавление, электропроводность, выделение тепла и света, ковкость и др.) или образуются новые вещества с изменением состава ядер атомов.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается сущность и задачи предмета строительная химия?
2. Назовите области применения строительной химии в промышленности и строительстве.
3. Сформулируйте определения понятий: химический элемент, атом, молекула, ион, вещество.
4. В чем заключаются различия между химическим элементом и простым веществом?
5. Что характеризуют относительная атомная и относительная молекулярная масса?
6. Какова относительная молекулярная масса M_r нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$? Какова молекулярная масса этого вещества в а.е.м.?

2-тема. Атом. Атомно-молекулярное учение. Основные стехиометрические законы химии. Молярный объём. Относительная атомная масса

План:

1. Атомно-молекулярное учение
2. Закон сохранения массы веществ
3. Закон постоянства состава
4. Закон кратных отношений
5. Закон эквивалентов
6. Закон объёмных отношений
7. Закон Авогадро

Опорные слова и выражения: *Атомизм Дальтона, корпускулы, «химическая атомистика», дальтонида, бертоллида, Закон сохранения массы, Закон постоянства состава, Закон кратных отношений, Закон объёмных отношений, Закон объёмных отношений, Закон Авогадро, молярный объём, Закон эквивалентов, эквивалент, Закон Бойля - Мариотта, Закон Гей-Люссака, Уравнение Менделеева - Клапейрона, объединенный газовый закон.*

2.1. Атомизм Дальтона

Еще в XVI и XVII вв. атомистические представления играли важную роль при объяснении химических явлений. В Англии эти идеи получили распространение в результате работ Р. Бойля и И. Ньютона. Атомы, или корпускулы, рассматривались как отдельные плотные и непроницаемые частицы очень малых размеров. Эти представления сохранили свое значение и в XVIII в., однако на их основе химикам уже трудно стало объяснять новые факты. Согласно этим представлениям, разделение и соединение атомов осуществлялось чисто механически за счет их различных форм - с помощью крючочков и колечек, пор и зубцов, входящих в зацепление или разъединяющихся.

Закон постоянства состава веществ был подтвержден Дальтоном, правда, на основе совершенно других исследований и рассуждений. В

то же время благодаря оригинальному подходу к изучению состава веществ Дальтон открыл и закон простых кратных отношений. Но главным образом Дальтон известен в истории науки созданием «химической атомистики»- теории атомного строения веществ, которое определяет их химические свойства.

Дальтон предположил, что каждый элемент состоит из характерных только ему атомов, и что наименьшие части соединений состоят из характерных комбинаций небольшого числа таких атомов. Пропорциональные законы, предсказываемые его теорией, подтверждались экспериментом. Впервые установлен предварительный контакт экспериментальных данных со свойствами атомов, их относительным весом. Значительный прогресс в органической химии был достигнут с использованием формул и представлением свойств, отличных от веса, посредством соответствующих символов в них. Формулы могут выполнять свою функцию без сопоставления символов в них соответствующим атомам. Свойства атомов должны были быть открыты химическими исследованиями, а не изложены как данность. Свойство валентности было одной из таких характеристик, необходимость которой стала очевидной с 1860-х годов. Прогресс в химии девятнадцатого века был предпосылкой, а не результатом введения атомизма в химию, несмотря на теорию Дальтона.

Последователи атомизма Ньютона восемнадцатого века стремились объяснить свойства объемного вещества, такие как коагуляция и создание 28 химических соединений, путем обращения к межатомным силам. Главная проблема такого подхода заключалась в разрыве между рассуждениями о межатомных силах, с одной стороны, и тем, что можно было экспериментально исследовать, с другой. В конце XVIII века Клод-Луи Бертолле, сам ньютоновский атомист, объяснил тщетность попыток вывести межатомное родство из экспериментов по химическим реакциям в лаборатории, поскольку атомист должен признать, что любые сходства, измеряемые на макроскопическом уровне являются функцией состояния, температуры и масс объединяющих веществ и возникают из неизвестных расположений большого числа атомов.

Эти проблемы можно было бы свести к минимуму в рассматривая случай газов, когда можно считать атомы достаточно удаленными друг от друга для того, чтобы игнорировать силы коагуляции и химического сродства (первая атомная теория, получившая значительную эмпирическую поддержку, - кинетическая теория газов - полностью игнорировала межатомные силы и допуская абсолютно упругие столкновения между атомами).

Атомизм Дальтона появился из ньютоновской атомистической теории газов. Атомистическая теория газов сложилась в контексте одной из ранних научных работ Дальтона в области метеорологии. В 1793 году мы видим, что он настаивает на том, что поглощение и осаждение водяного пара атмосферой является скорее физическим, чем химическим процессом. Тот факт, что количество водяного пара, которое может поглощаться данным объемом воздуха при фиксированной температуре, не зависит от давления воздуха в этом объеме, противоречит преобладающей идее о том, что поглощение было обусловлено некоторым химическим сродством между 30 воздухом и водой.

Понимание Дальтона, атомистическое с самого начала, заключалось в том, что атомы воды, перемежались среди других атомов, составляющих воздух и взаимодействовали независимо от них. Идея, что каждый газ в объеме вносит свой вклад в полное давление, независимо от других газов в смеси, вскоре подтвердилась экспериментально и сохранилась как «закон парциальных давлений Дальтона».

Во времена Дальтона было известно только одно соединение водорода с кислородом. Поэтому Дальтон решил, что вода состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода. Для углерода и кислорода были известны два соединения. Считалось, что одно из них состоит из одного атома кислорода и одного атома углерода, а в другом на один атом углерода приходится два атома кислорода.

Если, например, по данным анализа в 100 частях воды содержится 11,11 части водорода и 88,89 части кислорода, то атомный вес кислорода определяется из следующего соотношения: $11,11 : 88,89 = 1 : x$ ($x = 8$). Этот метод был положен в основу определения соединительных, или эквивалентных, весов, однако по сравнению с

известными в настоящее время значениями они оказались не очень точными. Дальтон сам уточнял некоторые аналитические данные; например, для кислорода в 1803 г. Он нашел значение относительного атомного веса равным 5,66, а в 1810 г.- равным 7.

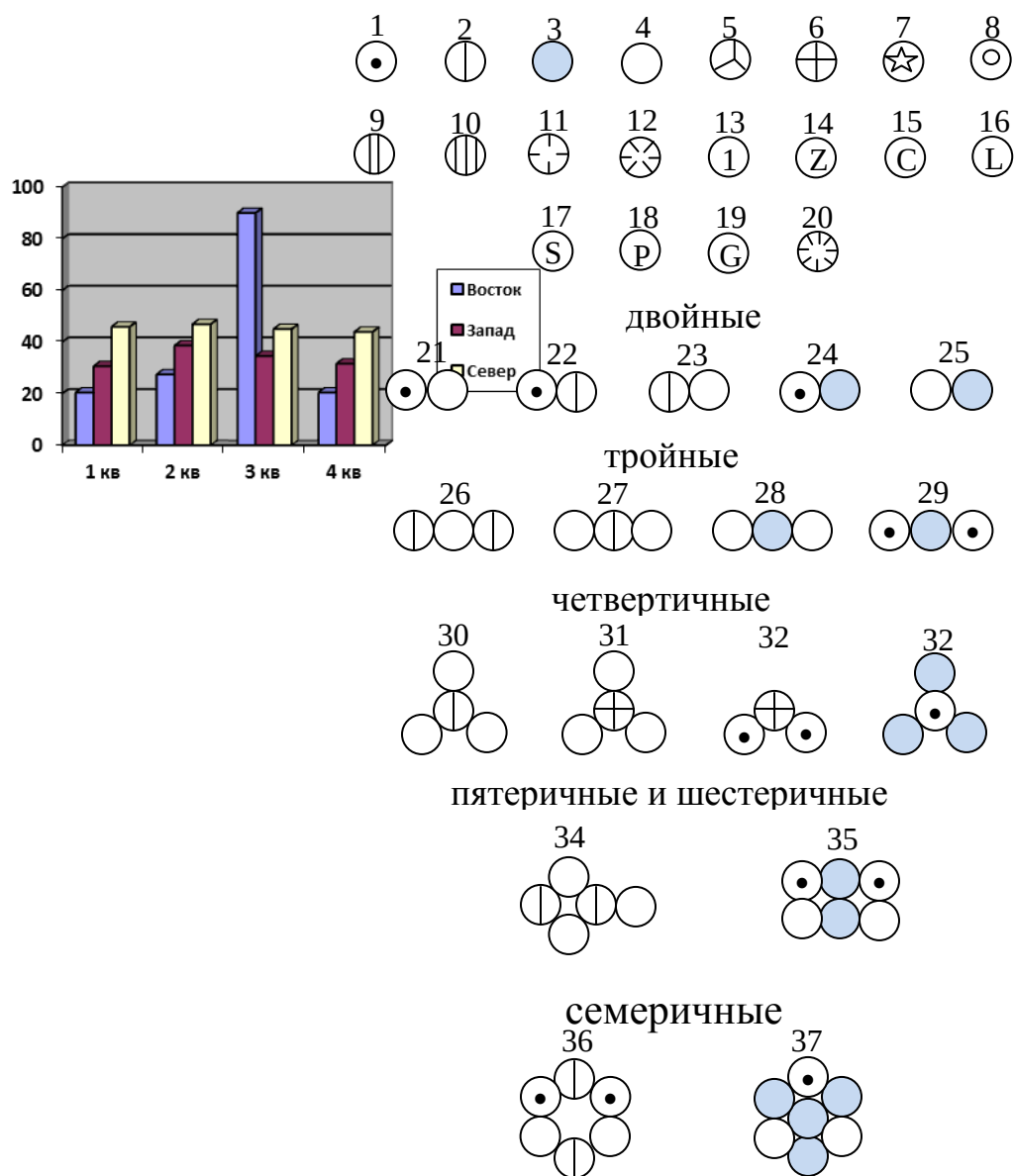


Рис. 2. 1 - Представление Дальтона об атомах.

Однако атомистическая теория Дальтона нашла признание далеко не у всех химиков. Особенно это оказалось сложным потому,

что атомные веса, предложенные Дальтоном, на самом деле были эквивалентными весами.

Если вещества реагируют между собой *нацело и без остатка, отличительной особенностью* такого химического взаимодействия является то, что оно осуществляется не в произвольных, а *строго определенных* соотношениях, которые как раз и регулируются стехиометрическими законами.

Понятия «*стехиометрия*» и производные от него широко используются в современной терминологии. Так, коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций называются *стехиометрическими коэффициентами*, а индексы, указывающие количество атомов в формулах соединений, - это *стехиометрические индексы*. В химических реакциях соотношения компонентов, при которых они реагируют без остатка, - это *стехиометрические соотношения* и т.п.

Закон сохранения массы. Впервые в отчетливой форме на основе результатов многочисленных экспериментов этот закон был сформулирован еще в середине XVIII века великим русским ученым М.В. Ломоносовым (1748-1756 гг.).

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.



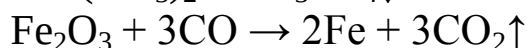
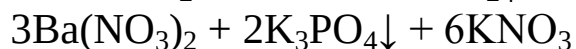
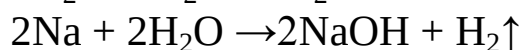
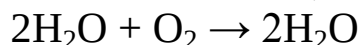
Антуан Лоран Лавуазье

Закон сохранения массы веществ является основным законом химии, все расчеты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки.

Закон сохранения массы был теоретически открыт в 1748 году и экспериментально подтверждён в 1756 году русским ученым М.В. Ломоносовым. Французский учёный Антуан Лавуазье в 1789 году окончательно убедил учёный мир в

универсальности этого закона.

Примеры нескольких химических реакций. Количество веществ продуктов реакций получается столько же, сколько было изначально:



Исходя из этого закона - в любой химической реакции число взаимодействующих атомов остается неизменным, происходит только их перегруппировка с разрушением исходных веществ и с последующим образованием новых коэффициенты перед формулами химических соединений называются *стехиометрическими*.

Закон постоянства состава. Впервые сформулировал Ж.Пруст (1808 г). Всякое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав.

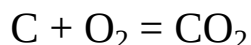
На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов. Например, H_2O , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.п.

Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения. Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава.

К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности.

В связи с наличием соединений переменного состава современная формулировка закона постоянства состава содержит уточнения:

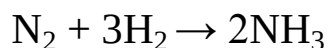
Состав соединений молекулярного строения, то есть состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.



Дальтони́ды и бертолли́ды, термины, введённые Н. С. Курнаковым в 1912-14 г.г. для обозначения химических соединений постоянного состава (дальтони́ды) и переменного состава (бертолли́ды). Термин «дальтони́ды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертолли́ды» - в память К. Л. Бертолле. Большинство обычных химических соединений является дальтонидами; их состав удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений. Многочисленные случаи образования бертоллидов открыты в металлических системах, а также среди окислов, сульфидов, карбидов, гидридов и др.

Закон кратных отношений (открыт в 1803 г.). Закон кратных отношений Дальтона, один из основных законов химии: если два вещества (простых или сложных) образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного вещества, приходящиеся на одну и ту же массу другого вещества, относятся как целые числа, обычно небольшие.

Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.) Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа. Например: при синтезе аммиака из элементов:



Один объем азота реагирует с тремя объемами водорода; образуется при этом 2 объема аммиака - объем исходной газообразной реакционной массы уменьшится в 2 раза.

Закон Авогадро (1811 г.). В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление и т.д.) содержится одинаковое число молекул.

Согласно закону Авогадро, одно и то же количество молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объём. С другой стороны, 1 моль любого вещества содержит (по определению) одинаковое количество частиц (например, молекул). Отсюда следует, что при определённых температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объём.

В частности, при нормальных условиях, то есть при 0 °C (273,15 К) и 101,325 кПа, объём 1 моля газа равен 22,413 962 л. Эту физическую константу называют стандартным молярным объёмом идеального газа и обозначают V_m .

Закон эквивалентов. В общей форме сформулирован У. Волластоном в 1807. Химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количествах, соответствующих их эквивалентам.

Еще до создания атомно - молекулярного учения было установлено, что простые и сложные вещества вступают в химические реакции в строго определенных массовых соотношениях. Эквивалентное соотношение означает одинаковое число молей эквивалентов. Закон эквивалентов можно сформулировать иначе: число молей эквивалентов для всех веществ, участвующих в реакции, одинаково.

Эквивалент химический элемента, его масса (выраженная в углеродных единицах (*Углеродная единица унифицированная атомная единица массы (Атомная единица массы (а. е. м.), единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц.*) которая присоединяет или замещает одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода.

Химический эквивалент кислоты равен её молярной массе, деленной на основность (число ионов водорода) кислоты. Химический эквивалент основания равен его молярной массе, деленной на кислотность (число гидроксильных групп) основания. Химический эквивалент соли равен её молярной массе, деленной на сумму зарядов образующих её катионов или анионов. В реакциях окисления-восстановления химический эквивалент окислителя равен частному от деления его молярной массы на число электронов, полученное атомом (или атомами) восстановленного элемента. В зависимости от числа принятых окислителем электронов химический эквивалент может быть различным. Понятие химический эквивалент широко применяется в стехиометрических расчётах химических реакций.

2.3. Определение молекулярной массы газообразных веществ

Три параметра - объем V , давление P и температура T ($T=273+t$) - определяют физическое состояние газа. Давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм 39А. ст.) и температура 273 К или 0°C называют нормальными условиями состояния газа, что в буквенных обозначениях этих величин указывается индексом: P_0 , T_0 , t_0 . Объем газа при н.у. - V_0 .

Закон Бойля - Мариотта. При постоянной температуре объем данной массы газа изменяется обратно пропорционально давлению:

или $V_1 P_1 = V_2 P_2 = V_3 P_3 \dots$, т.е. $V \cdot P = \text{const.}$

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем данной массы газа меняется прямо пропорционально абсолютной температуре

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

При постоянном объеме:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Уравнение Менделеева - Клапейрона. Объединение законов Бойля, Мариотта и Гей - Люссака дает уравнение состояния газа

$$\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{VP}{T} = \frac{V_0 P_0}{T_0}$$

если одно из состояний является нормальным.

Для любого газа количеством вещества 1 моль величина $\frac{V_0 P_0}{T_0}$ постоянна и одинакова, поэтому её называют универсальной газовой постоянной R . Если $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$, то $VP = RT$, а для газа количеством вещества n моль $V_p = nRT$. Так как n равно отношению массы вещества к его молярной массе, то $V_p = \frac{m}{M} RT$ - это равенство и является уравнением Менделеева - Клапейрона в окончательном виде. Числовые значения универсальной газовой постоянной зависят от того, в каких единицах выражены объем и давление газа. Так, в системе СИ единица объема - кубический метр, а единица давления - паскаль (Па), т.е. сила в 1 ньютон, приходящаяся на 1 м^2 площади (Н/м^2). Ньютон (Н) - сила, сообщаящая массе в 1 кг ускорение в 1 м/с. Джоуль - работа силы в 1 ньютон на расстоянии в 1 м. Подставляя соответствующие значения в формулу $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$, получим

$$R = \frac{22,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2}{\text{Мол } 273 \text{ К}} = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Если объем газа измерен в литрах, а давление газа в мегапаскалях (Мпа=106Па), то $R=0,083 \text{ л} \cdot \text{Мпа} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В расчетах обычно используют числа, имеющие три значащие цифры, что дает вполне достаточную точность: $22,49 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, 22,4 л, 273 К, $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Согласно закону Авогадро, в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется мольным объемом газа и при нормальных условиях (0°C , давление 101,325 кПа) равен 22,4 л.

Пример 1. Определить объём, занимаемый 5,25 г азота при 26°C и давлении 98,9 кПа (742 мм 40А.ст.).

Решение. Зная мольный объём и мольную массу (28,0 г/моль) азота, находим объём, который будут занимать 5,25 г азота при нормальных условиях:

28,0 г азота занимают объём 22,4л

5,25 г азота занимают объём V_0 ,

откуда $V_0 = 5,25 \cdot 22,4 / 28,0 = 4,20 \text{ л}$

Затем приводим полученный объём к указанным в задаче условиям:

$$V = \frac{V_0 P_0 T}{T_0} = \frac{101,3 \cdot 4,20 \cdot 299}{98,9 \cdot 273} = 4,71 \text{ л}$$

Пример 2. При 25°C и давлении 99,3 кПа (745 мм рт.ст.) некоторое количество газа занимает объём 152 мл. Найти, какой объём займет это же количество газа при 0°C и давлении 101,33 кПа.

Решение. Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получаем:

$$V_0 = \frac{P V T_0}{P_0 T} = \frac{99,3 \cdot 152 \cdot 273}{101,33 \cdot 298} = 136,5 \text{ мл}$$

Пример 3. Некоторый газ массой 5,6 г занимает объём 4,84 л при температуре 17⁰С и давлении 0,997·10⁵ Па. Чему равна относительная молекулярная масса этого газа?

Решение. Из уравнения Менделеева - Клайперона-
, $M = \frac{mRT}{V_p}$ откуда

$$M(\text{г}) = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Н/м} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 260 \text{ К}}{0,997 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 28 \text{ г/моль}$$

Так как числовое значение молярной массы, выраженной в г/моль, равно относительной молекулярной массе, т.е. {M}=Mr, то Mr = 28.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Составте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
а) Pb(NO₃)₂, Pb(OH)₂, PbO, Na₂PbO₂, Pb(NO₃)₂
б) Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃, Al₂O₃, Na₃[Al(OH)₆], AlCl₃.
2. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным соединениям: H₄SiO₄, Cu(OH)₂, H₃AsO₄, H₆TeO₆, Fe(OH)₃, Al(OH)₃
3. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах FeO, Cs₂O, HgO, Bi₂O₃
4. Составьте уравнения реакций, протекающих при взаимодействии с раствором гидроксида натрия а) оксида углерода(IV), б) оксида серы(IV), в) оксида азота(III), г) оксида азота(V). Зависят ли продукты каждой из этих реакций от того, какое из исходных веществ взято в избытке?
5. Составьте уравнения реакций, по которым из соответствующих оксидов можно получить следующие соли: карбонат бария, фосфат натрия, сульфит магния, силикат цинка.
6. С какими из следующих оксидов может реагировать гидроксид калия: SiO₂, MgO, Al₂O₃, FeO, SeO₃, Mn₂O₇. Укажите условия протекания этих реакций.
7. Определите массу гидроксида натрия, минимально необходимого для полного поглощения 33,6 л углекислого газа при нормальных условиях. Химические свойства кислотных оксидов.
8. Сформулируйте закон сохранения массы. Каким соединениям он применим и почему?
9. Сформулируйте закон постоянства состава вещества. Какие вещества относятся к веществам постоянного, а какие - к веществам переменного состава?
10. Сформулируйте закон эквивалентов. Дайте определения понятиям эквивалент, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента.

11. Сформулируйте важнейшие следствия из закона Авогадро. Какие условия считаются нормальными и чему равен молярный объем газа при этих условиях?

3. Важнейшие классы неорганических соединений. Оксиды. Свойства. Методы получения. Гидроксиды. Свойства. Методы получения. Кислоты. Свойства. Методы получения. Соли. Кислые соли. Комплексные соединения

План:

1. Важнейшие классы неорганических соединений.
2. Оксиды.
3. Свойства.
4. Методы получения.
5. Гидроксиды.
6. Свойства.
7. Методы получения.
8. Кислоты.
9. Свойства.
10. Методы получения.
11. Соли.
12. Кислые соли.
13. Комплексные соединения

Опорные слова и выражения: *Металлы, неметаллы, бинарные соединения, амфотерные металлы, благородные металлы, черные и цветные металлы, оксиды, пероксиды, несолеобразующие оксиды, солеобразующие оксиды, основные оксиды, кислотные оксиды, амфотерные оксиды, основания, амфотерные основания, амфотерные гидроксиды, кислоты, кислородсодержащие кислоты (оксокислоты), бескислородные кислоты, соли, кислые соли, средние соли, основные соли, двойные соли.*

Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ. К важнейшим классам неорганических веществ по традиции относят простые (элементарные) вещества и сложные вещества. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных веществ входит два или более элементов. Вещества, относящиеся к

одному и тому же классу, обладают сходными химическими свойствами. При выделении этих классов используют разные классификационные признаки.

Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы или **м е т а л л о и д ы** (рис. 3.1) (название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный»).

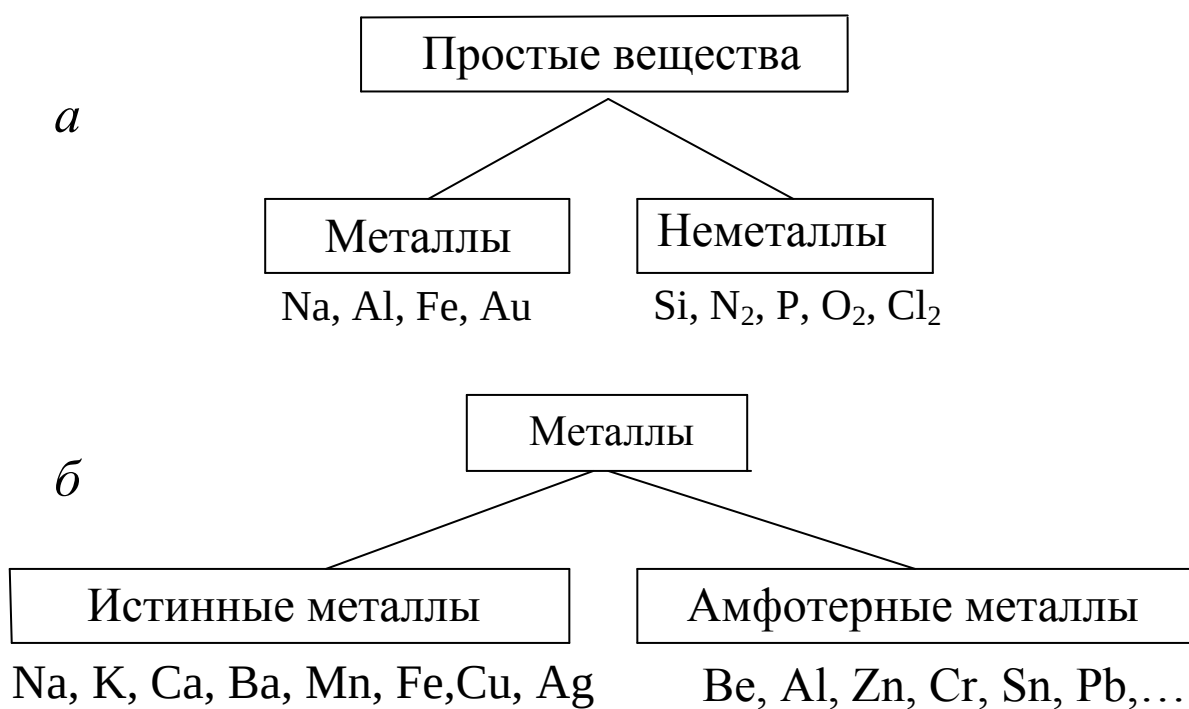


Рис.3.1. Классификация простых веществ по комплексу физических свойств (*а*) и металлов по химическим свойствам (*б*).

Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и

электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

Неметаллы - простые вещества, в которых атомы связаны между собой ковалентными (или межмолекулярными) связями.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества (оксиды (кислотные, основные и амфотерные), гидроксиды (часть кислот, основания, амфотерные гидроксиды) и соли.) делят на органические и неорганические: органическими принято называть соединения углерода; все остальные вещества называются неорганическими (иногда минеральными).

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, **бинарные** соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т.п.), либо по химическим свойствам, т.е. по функциям (кислотно - основным, окислительно - восстановительным и т.д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, - по их **функциональным признакам**. Для классификации неорганических веществ наиболее часто используют деление по функциональному признаку. При этом, все неорганические соединения можно разделить на четыре класса: оксиды, гидроксиды, кислоты, соли.

К важнейшим бинарным соединениям относятся соединения элементов с кислородом (*оксиды*), с галогенами (*галогениды* или

галиды), азотом (нитриды), углерода (карбиды), а также соединения металлических элементов с водородом (гидриды). Их названия образуются из латинского корня названия более электроотрицательного (электроотрицательность атома, условная величина, характеризующая способность атома в молекуле приобретать отрицательный заряд (притягивать электроны).) элемента с окончанием *ид* и русского названия менее электроотрицательного элемента родительном падеже, причем в формулах бинарных соединений первым записывается символ менее электроотрицательного элемента. Например, Ag_2O - оксид серебра, OF_2 - фторид кислорода (фтор - более электроотрицательный элемент чем кислород), KBr - бромид калия, Mg_3N_2 - нитрид магния, CaC_2 - карбид кальция.

По химическим свойствам среди металлов выделяют группу так называемых ***амфотерных металлов***. Это название отражает способность этих металлов реагировать как с кислотами, так и со щелочами (как амфотерные оксиды или гидроксиды) (рис. 3.1-б).

Кроме этого, из-за химической инертности среди металлов выделяют ***благородные металлы***. К ним относят золото, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. По традиции к благородным металлам относят и несколько более реакционно-способное серебро, но не относят такие инертные металлы, как тантал, ниобий и некоторые другие. Есть и другие классификации

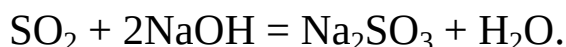
металлов, например, в металлургии все металлы делят на **черные и цветные**, относя к черным металлам железо и его сплавы.

Из **сложных веществ** наибольшее значение имеют, прежде всего, **оксиды**, но так как в их классификации учитываются кислотно-основные свойства этих соединений, мы сначала вспомним, что такое **кислоты и основания**.

3.2. Оксиды, их названия, получение и свойства

Оксиды. Оксидами называются соединения, состоящие из кислорода и другого элемента. По своим свойствам оксиды делятся на: кислотные, основные, амфотерные, безразличные оксиды и пероксиды.

Кислотными оксидами называются сложные вещества, гидраты которых являются кислотами. Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, основаниями и основными оксидами с образованием солей. Например,

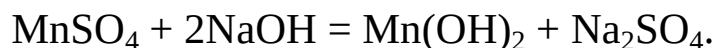


Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой, а в результате их взаимодействия получается кислота. Например,

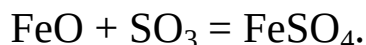
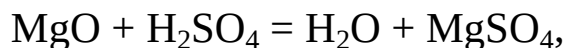


Кислотными оксидами являются оксиды неметаллов и некоторые оксиды металлов высшей валентности. Например, P_2O_5 ; CrO_3 ; MnO_3 ; Mn_2O_7 и т.п.

Основными оксидами называются сложные вещества, гидраты которых являются основаниями. Большинство основных оксидов с водой не взаимодействуют и соответствующие им гидраты получают косвенным путем - действием щелочи на раствор соли данного металла. Например,

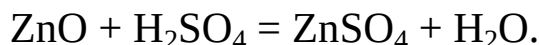
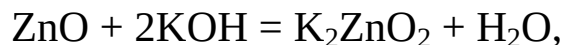


Все основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей. Например,



Основными оксидами являются только оксиды металлов, обычно с валентностью 1, 2 и 3: K_2O , CaO , FeO , Fe_2O_3 , NiO , Ni_2O_3 , CuO , CdO , MnO , Mn_2O_3 и т.д.

Амфотерными оксидами называются такие, которые обладают двойственными свойствами: и кислотных, и основных оксидов, т.е. они взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами с образованием солей. При взаимодействии со щелочами металл амфотерного оксида входит в состав кислотного остатка образовавшейся соли. При взаимодействии с кислотой элемент оксида переходит в соль в виде катиона металла. Например,



Амфотерными оксидами являются некоторые оксиды металлов. Например, ZnO ; BeO ; Al_2O_3 и металлов d-элементов с промежуточной

степенью окисления: Cr_2O_3 , MnO_2 и т.д. Все три типа оксидов являются солеобразующими оксидами. Безразличными оксидами называются такие, которые не взаимодействуют ни со щелочами, ни с кислотами и не образуют солей. Примером таких оксидов являются NO и N_2O , CO .

Пероксиды - соли пероксида водорода (H_2O_2). В молекуле пероксида атомы кислорода связаны между собой, образуя пероксидную группу “-OO-“. Например, Na_2O_2 , BaO_2 , CaO_2 и т.д. Графически пероксид натрия может быть изображен следующим образом: $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$. Все перекиси являются сильными окислителями.

Оксиды относятся к группе *кислотных* или *основных* по тому, как они реагируют с водой (или по тому, из кислот или из оснований они получаются). Но с водой реагируют далеко не все оксиды, зато большинство из них реагирует с кислотами или щелочами, поэтому оксиды лучше классифицировать по этому свойству.

Основные оксиды - оксиды, способные реагировать с кислотами и не способные реагировать со щелочами.

Кислотные оксиды - оксиды, способные реагировать со щелочами и не способные реагировать с кислотами.

Амфотерные оксиды - оксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.

Существует несколько оксидов, которые в обычных условиях не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами. Такие оксиды называют

несолеобразующими. Это, например, CO , SiO , NO , MnO_2 . В отличие от них, остальные оксиды называют *солеобразующими* (рис. 3.2.).

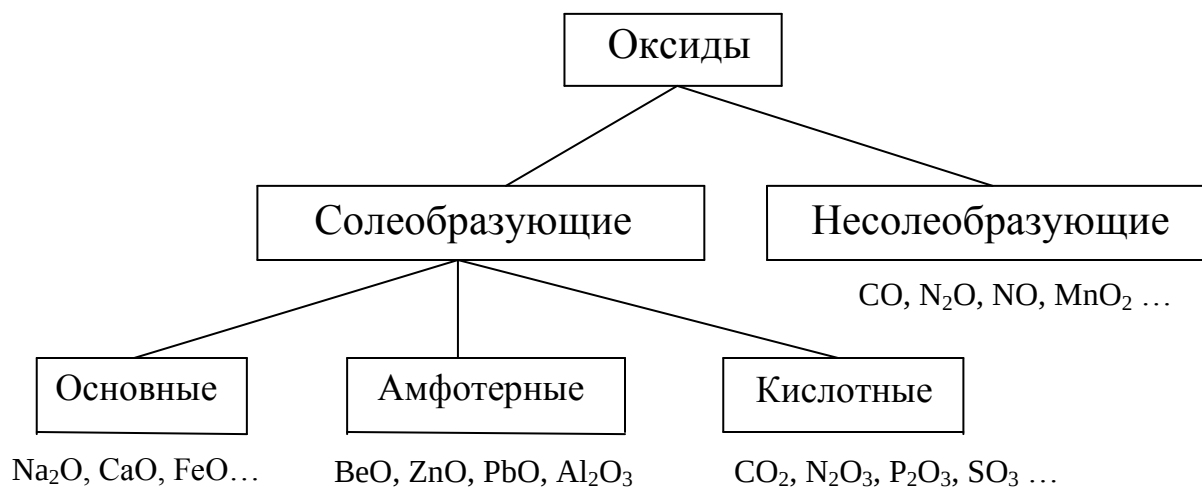


Рис.3.2. Классификация оксидов по их способности реагировать с кислотами и щелочами

Основные оксиды. Как известно, что все основные оксиды - твердые немолекулярные вещества с ионной связью.

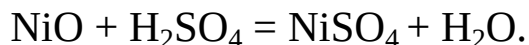
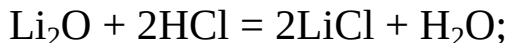
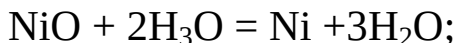
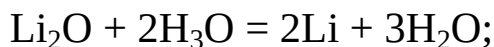
К основным оксидам относятся:

- а) оксиды щелочных и щелочноземельных элементов,
- б) оксиды некоторых других элементов, образующих металлы, в низших степенях окисления, например: CrO , MnO , FeO , Ag_2O и др.

В их состав входят однозарядные, двухзарядные (очень редко трехзарядные катионы) и оксид-ионы. Наиболее характерные химические свойства основных оксидов как раз и связаны с присутствием в них двухзарядных оксид-ионов (очень сильных частиц-оснований). Химическая активность основных оксидов зависит прежде всего от прочности ионной связи в их кристаллах.

- 4) Все основные оксиды реагируют с растворами сильных

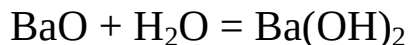
КИСЛОТ:



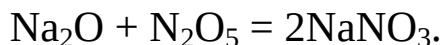
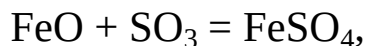
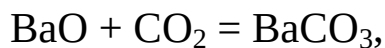
В первом случае кроме реакции с ионами оксония протекает еще и реакция с водой, но, так как ее скорость значительно меньше, ею можно пренебречь, тем более, что в итоге все равно получаются те же продукты.

Возможность реакции с раствором слабой кислоты определяется как силой кислоты (чем сильнее кислота, тем она активнее), так и прочностью связи в оксиде (чем слабее связь, тем активнее оксид).

2) Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой:



3) Кроме того, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами:



В зависимости от химической активности тех и других оксидов реакции могут протекать при обычной температуре или при нагревании.

В чем причина протекания таких реакций? Рассмотрим реакцию образования BaCO_3 из BaO и CO_2 . Реакция протекает самопроизвольно, а энтропия в этой реакции уменьшается (из двух веществ, твердого и газообразного, образуется одно кристаллическое вещество), следовательно, реакция экзотермическая. В экзотермических реакциях энергия образующихся связей больше, чем энергия рвущихся, следовательно, энергия связей в BaCO_3 больше, чем в исходных BaO и CO_2 . И в исходных веществах, и в продуктах реакции два типа химической связи: ионная и ковалентная. Энергия ионной связи (энергия решетки) в BaO несколько больше, чем в BaCO_3 (размер карбонатного иона больше, чем оксид-иона), следовательно, энергия системы $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ больше, чем энергия CO_3^{2-} .

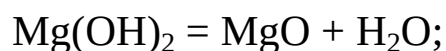
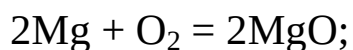
Иными словами, ион CO_3^{2-} более устойчив, чем отдельно взятые ион O_2 и молекула CO_2 . А большая устойчивость карбонат-иона (его меньшая внутренняя энергия) связана с распределением заряда этого иона ($-2e$) по трем атомам кислорода карбонат-иона вместо одного в оксид-ионе.

4) Многие основные оксиды могут быть восстановлены до металла более активным металлом или неметаллом-восстановителем:



Возможность протекания таких реакций зависит не только от активности восстановителя, но и от прочности связей в исходном и образующемся оксиде.

Общим способом получения почти всех основных оксидов является окисление соответствующего металла кислородом. Таким способом не могут быть получены оксиды натрия, калия и некоторых других очень активных металлов (в этих условиях они образуют пероксиды и более сложные соединения), а также золота, серебра, платины и других очень малоактивных металлов (эти металлы не реагируют с кислородом). Основные оксиды могут быть получены термическим разложением соответствующих гид-роксидов, а также некоторых солей (например, карбонатов). Так, оксид магния может быть получен всеми тремя способами:



Кислотные оксиды. Все кислотные оксиды - вещества с ковалентной связью.

К кислотным оксидам относятся:

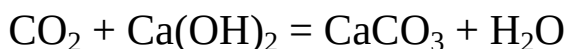
- а) оксиды элементов, образующих неметаллы,
- б) некоторые оксиды элементов, образующих металлы, если металлы в этих оксидах находятся в высших степенях окисления, например, CrO_3 , Mn_2O_7 .

Среди кислотных переходных оксидов есть вещества, представляющие собой при комнатной температуре газы (например: CO_2 , N_2O_3 , SO_2 , SeO_2), жидкости (например, Mn_2O_7) и твердые вещества (например: B_2O_3 , SiO_2 , N_2O_5 , P_4O_6 , P_4O_{10} , SO_3 , I_2O_5 , CrO_3).

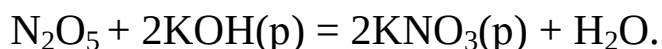
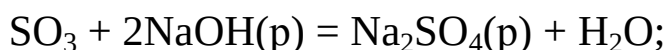
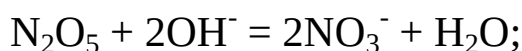
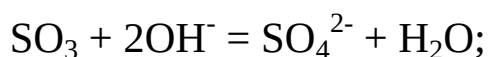
Большинство кислотных оксидов - молекулярные вещества (исключения составляют B_2O_3 , SiO_2 , твердый SO_3 , CrO_3 и некоторые другие; существуют и немолекулярные модификации P_2O_5). Но и немолекулярные кислотные оксиды при газообразном состоянии становятся молекулярными.

Для кислотных оксидов характерны следующие химические свойства.

1) Все кислотные оксиды реагируют с сильными основаниями, как с твердыми:



$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (при нагревании), так и с растворами щелочей:



Причина протекания реакций с твердыми гидроксидами та же, что с оксидами).

2) Наиболее активные кислотные оксиды (SO_3 , CrO_3 , N_2O_5 , Cl_2O_7) могут реагировать и с нерастворимыми (слабыми) основаниями.

Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами:



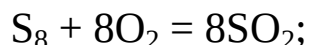
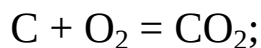
Многие кислотные оксиды реагируют с водой.



$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ (более правильная запись формулы сернистой кислоты $-\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



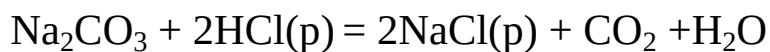
Многие кислотные оксиды могут быть получены путем окисления кислородом (сжигания в кислороде или на воздухе) соответствующих простых веществ ($\text{C}_{\text{гр}}$, S_8 , P_4 , $\text{P}_{\text{кр}}$, B , Se , но не N_2 и не галогены):



или при разложении соответствующих кислот:



Неустойчивость угольной и сернистой кислот позволяет получать CO_2 и SO_2 при действии сильных кислот на карбонаты



(реакция протекает как в растворе, так и с твердым Na_2CO_3), и сульфиты

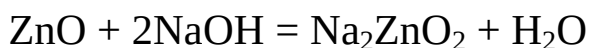
$\text{K}_2\text{SO}_{3\text{тв}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (если воды много, диоксид серы в виде газа не выделяется).

Амфотерные оксиды. К амфотерным оксидам относят ZnO , Al_2O_3 , BeO , Cr_2O_3 , PbO , CuO и некоторые другие оксиды. Химическая

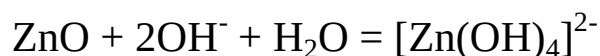
связь в них плохо описывается как в рамках модели ионной связи, так и в рамках модели ковалентной связи.

По химическим свойствам амфотерные оксиды похожи на основные оксиды и отличаются от них только своей способностью реагировать с щелочами, как с твердыми (при сплавлении), так и с растворами, а также с основными оксидами. Рассмотрим эти реакции на примере оксида цинка.

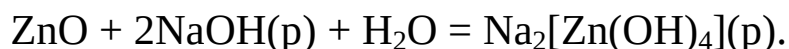
При сплавлении оксида цинка со щелочью (например, NaOH) оксид цинка ведет себя как кислотный оксид, образуя в результате реакции соль - цинкат натрия:



При взаимодействии оксида цинка с раствором щелочи (того же NaOH) протекает другая реакция:



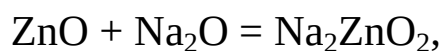
Молекулярное уравнение:



Образующийся анион называется тетрагидроксоцинкат-ионом, а соль, которую можно выделить из раствора - тетрагидроксоцинкатом натрия.

В аналогичные реакции вступают и другие амфотерные оксиды. Состав и названия этих веществ легко можно определить, пользуясь таблицей 3.1.

При нагревании амфотерные оксиды реагируют с основными оксидами



но только в случае оксидов щелочных металлов может идти речь об образовании солей, в остальных случаях образуются сложные оксиды.

Таблица 3.1.

Состав и названия анионов, образующихся при реакции со щелочью амфотерных оксидов

Амфотерный оксид	Анионы, образующиеся в расплаве щелочи		Анионы, образующиеся в растворе щелочи.	
	Формула	Название	Формула	Название
ZnO	ZnO_2^{-2}	цинкат-ион	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$	тетрагидроксоцинкат-ион
BeO	BeO_2^{-2}	бериллат-ион	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$	тетрагидроксобериллат-ион
CuO	CuO_2^{-2}	купрат-ион	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$	тетрагидроксокупрат-ион
PbO	PbO_2^{-2}	плюмбат(II)-ион	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^{-}$	Тригидроксоплюмбат (II)-ион
Cr ₂ O ₃	CrO_2^{-}	хромат(III)-ион	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{-3}$	гексагидроксохромат(III)-ион
Al ₂ O ₃	AlO_2^{-}	алюминат-ион	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$	Диакватетрагидроксо-алюминат-ион, гексагидроксоалюминат-ион

Способы получения амфотерных оксидов те же, что и основных оксидов.

Резкой границы как между амфотерными и основными, так и между амфотерными и кислотными оксидами нет. В очень жестких условиях амфотерные свойства могут проявлять как некоторые основные оксиды (например, MgO под давлением при высокой температуре и высокой концентрации щелочи), так и некоторые кислотные оксиды (например, B₂O₃).

3.3. Основания, их названия, получение, свойства

Как известно, что большинство кислот и оснований относится к *гидроксидам*. По способности гидроксидов реагировать и с кислотами, и со щелочами среди них (как и среди оксидов) выделяют *амфотерные гидроксиды* (рис. 3.3.).

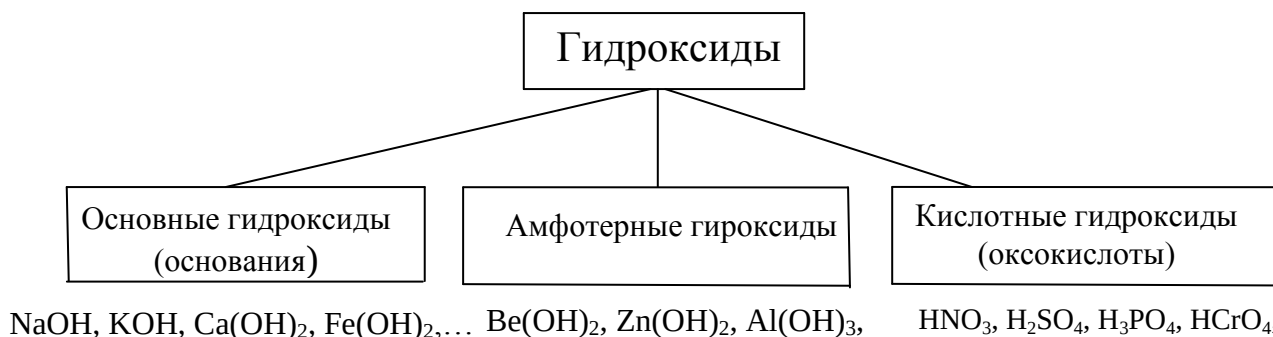
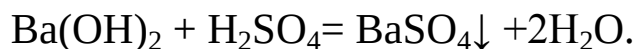
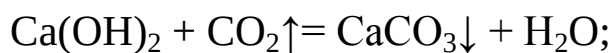


Рис.3.3. Классификация гидроксидов по их способности реагировать с кислотами и щелочами

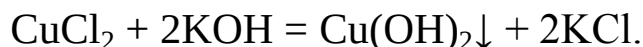
Основания - это электролиты, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов (OH⁻).

Большинство оснований практически нерастворимы в воде. Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. К ним относятся только гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

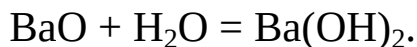
Основания и щелочи взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей и воды. Например,



Обычно основания получают косвенным путем - действием щелочи на раствор соли данного металла, например,

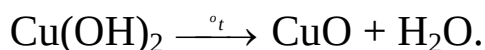


Щелочи могут быть получены непосредственно взаимодействием оксида металла с водой. Например,

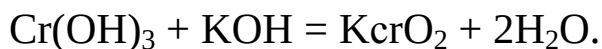
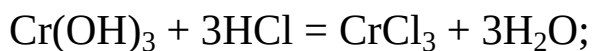


Гидроксиды тяжелых металлов не прочны и довольно легко выделяют

воду, особенно при нагревании. Например,



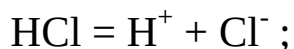
Амфотерные основания. Амфотерными основаниями являются такие, которые ведут себя и как основание, и как кислота, т.е. они взаимодействуют и с кислотами и с основанием с образованием соли и воды. Например,



Амфотерные гидроксиды - гидроксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.

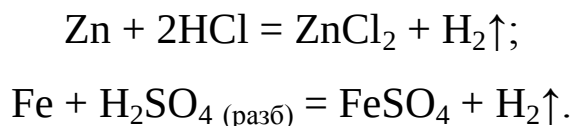
3.4. Кислоты, их названия, получение, свойства и использование

Кислоты - сложные вещества, содержащие в своем составе ионы оксония или при взаимодействии с водой образующие в качестве катионов только эти ионы. Кислоты - это электролиты, диссоциирующие в растворе на катионы водорода и анионы кислотного остатка. Например,

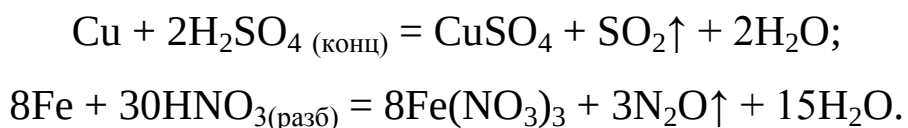


Общие свойства кислот - кислый вкус и способность окрашивать лакмус, метилоранж в красный цвет - вызваны наличием в их растворах ионов водорода, H^+ .

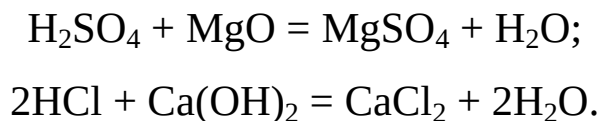
Большинство кислот растворяют активные металлы с выделением водорода. Например,



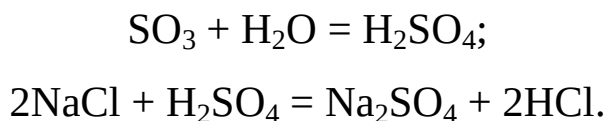
Однако некоторые кислоты растворяют активные и неактивные металлы без выделения водорода, но с выделением оксида кислотообразующего элемента. Так ведут себя концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации. Например,



Кислоты взаимодействуют с основными оксидами, основаниями и со щелочами с образованием солей и воды. Например,



Кислоты могут быть получены взаимодействием кислотного оксида с водой или действием на соль данной кислоты более сильной или менее летучей кислотой. Например,



Кроме указанных общих способов существуют еще специфические способы получения некоторых кислот.

Таким образом, мы выделяем кислоты и основания из общей массы соединений, используя два признака: состав и химические свойства.

По составу кислоты делятся на **кислородсодержащие (оксокислоты)** и **бескислородные** (рис. 3.4.).

Кислородсодержащие кислоты (оксокислоты) - кислоты, в состав которых входят атомы кислорода.

Бескислородные кислоты - кислоты, молекулы которых не содержат кислорода.

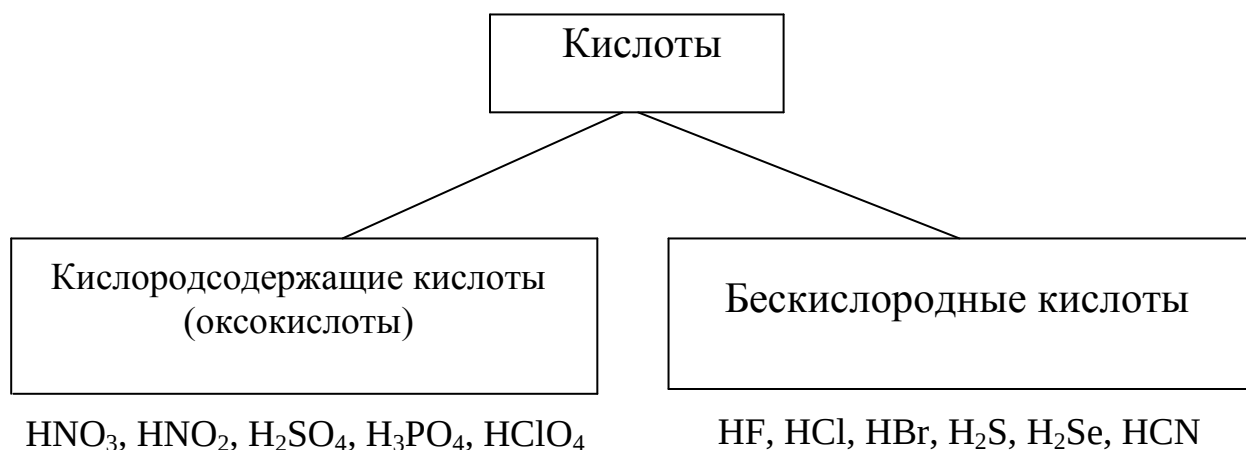


Рис.3.4. Классификация кислот по содержанию кислорода

Следует помнить, что кислородсодержащие кислоты по своему строению являются **гидроксидами**.

Примечание. По традиции для бескислородных кислот слово «кислота» используется в тех случаях, когда речь идет о растворе соответствующего индивидуального вещества, например: вещество HCl называют хлороводородом, а его водный раствор - хлороводородной или соляной кислотой.

3.5. Соли, их названия, получение, свойства и использование

Соли. Термин «соль» используется издавна. По мере развития науки, его смысл неоднократно изменялся, расширялся и уточнялся. В современном понимании соль - это ионное соединение, но традиционно к солям не относят ионные оксиды (так как их называют основными оксидами), ионные гидроксиды (основания), а также ионные гидриды, карбиды, нитриды и т. П. Поэтому упрощенно можно сказать, что

Соли - ионные соединения, но не гидриды, не оксиды и не гидроксиды.

Соли - ионные соединения, в состав которых в качестве анионов входят кислотные остатки.

Давая такое определение, соли оксония обычно относят и к солям, и к кислотам. Соли принято подразделять по составу на *кислые, средние и основные* (рис. 3.5).

Кислые соли - соли, в состав которых входят анионы, способные отдавать протон.

То есть в состав анионов кислых солей входят атомы водо-рода, связанные ковалентными связями с другими атомами анионов и способные отрываться под действием оснований.

Кислые соли (гидросоли) образуются при неполном замещении атомов водорода в молекуле слабой кислоты. Их молекулы содержат катионы водорода, соединенные с кислотными остатками. Например, KHSO_4 , NaHCO_3 , K_2HPO_4 и т.д. Кислые соли образуются многоосновными слабыми кислотами.



Рис.3.5. Классификация солей по составу и кислотно-основным свойствам

Средние соли - продукты полного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металлов, или гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Их молекулы не содержат ни катионов водорода, ни гидроксогрупп. Например, Na₃PO₄, Na₂SO₄, KNO₃ и т.д.

Основные соли - соли, в состав которых входят катионы, способные принимать протон и содержащие гидроксильные группы (группы - О- Н).

Основные соли (гидроксосоли) образуются при частичном замещении гидроксильных групп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. Их молекулы содержат гидроксогруппы, соединенные с катионами металлов. Например, FeOH₂SO₄, ZnOHCl, (CuOH)₂SO₄ и т.д. Основные соли могут быть образованы только многокислотными слабыми гидроксидами.

Основные соли обычно имеют очень сложный состав и часто нерастворимы в воде. Типичный пример основной соли - минерал алахит Cu₂(OH)₂CO₃.

Двойные соли состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и т.д. Названия солей составляют из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном.

NaNO_3 - нитрат натрия,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - сульфат алюминия.

Если металл проявляет разную степень окисления, то ее указывают в скобках римской цифрой.

NiSO_4 - сульфат никеля (II),

$\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ - сульфат никеля (III),

K_2SO_3 - сульфит калия.

В случае бескислородных кислот анион имеет окончание “-ид”.
Например,

KCl - хлорид калия,

Cu_2S - сульфид меди (I),

KCN - цианид калия.

Название кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом добавляют приставку “гидро-”, а если необходимо, то соответствующими числительными, указывающими число незамещенных атомов водорода. Например,

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ - гидрокарбонат магния,

KH_2PO_4 - дигидрофосфат калия,

Na_4SiO_4 - ортосиликат натрия,

$\text{Cu}(\text{HSO}_3)_2$ - гидросульфит меди (II),

CuHS - гидросульфид меди (I).

Название основных солей образуют подобно названиям средних солей, но при этом добавляют приставку “гидроксо-”, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп.

MgOHCl - хлорид гидроксомагния,

$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ - сульфат гидроксомеди (II),

$[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ - сульфат дигидроксоалюминия.

В двойных солях названия металлов пишутся через дефис, оба в родительном падеже. В скобках арабскими цифрами указываются атомные числовые соотношения металлов.

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат калия-хрома,

K_2NaPO_4 - ортофосфат калия-натрия (2:1).

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Где в периодической системе элементов расположены элементы, образующие металлы, а где - элементы, образующие неметаллы?
2. Напишите формулы пяти металлов и пяти неметаллов.
3. Почему металлы не склонны проявлять окислительные свойства?
4. От чего в первую очередь зависит химическая активность металлов?
5. Составьте структурные формулы следующих соединений:
 $(\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4$, HCl , H_2S , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, RbOH .
6. Каким оксидам соответствуют следующие гидроксиды:
 H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HNO_3 , LiOH ?
7. Каков характер (кислотный или основной) каждого из этих оксидов?

8. Среди следующих веществ найдите соли. Составьте их структурные формулы. KNO_2 , Al_2O_3 , Al_2S_3 , HCN , CS_2 , H_2S , $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, SiCl_4 , CaSO_4 , AlPO_4
9. Составьте структурные формулы следующих кислых солей: NaHSO_4 , KHSO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4
10. Составьте уравнения реакций, протекающих при взаимодействии с раствором гидроксида натрия а) оксида углерода(IV), б) оксида серы(IV), в) оксида азота(III), г) оксида азота(V). Зависят ли продукты каждой из этих реакций от того, какое из исходных веществ взято в избытке?
11. Составьте уравнения реакций, по которым из соответствующих оксидов можно получить следующие соли: карбонат бария, фосфат натрия, сульфит магния, силикат цинка.

4-тема. Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева

План:

1. Атом – сложная система. Открытие электрона
2. Радиоактивность
3. Теории строения атома
4. Изотопы и изобары

Опорные слова и выражения: *Периодический закон, периодическая система химических элементов, структура периодической системы, короткопериодная периодическая система, длиннопериодная периодическая система, период, группы, главные и побочные группы, «щелочные металлы», «щелочноземельные металлы», «галогены», горизонтальная периодичность, вертикальная периодичность, энергия ионизации, сродство к электрону.*

Планетарная модель строения атома

(Э.Резерфорд, 1911 г.)

1. Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.
2. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.
3. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в ядре атома (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).
4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам движутся электроны. Их число равно заряду ядра. Поэтому атом в целом - электронейтрален.

Ядро атома

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны). Число протонов в ядре атома элемента строго определено - равно порядковому номеру элемента в периодической системе - Z . Число нейтронов в ядре атомов одного и того же элемента может быть различным - $A - Z$ (где A - относительная атомная масса элемента; Z - порядковый номер).

Заряд ядра атома определяется числом протонов. **Масса ядра** определяется суммой протонов и нейтронов.

Изотопы

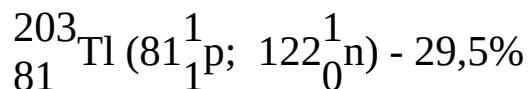
Изотопы - разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе химических элементов.

Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической системе - есть средние массовые числа природных смесей изотопов. Поэтому они и отличаются от целочисленных значений.

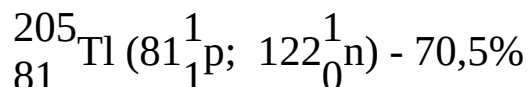
Пример.

Природный таллий (ат.н.81, ат. масса 204,383) состоит из двух изотопов:

таллий – 203



таллий - 205



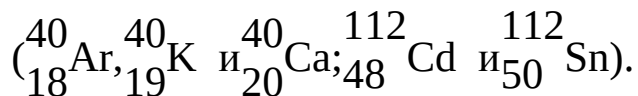
Средняя атомная масса таллия равна:

$$A_{\text{ср.}(\text{Tl})} = (0,295 \cdot 203 + 0,705 \cdot 205) / 2 = 204,383$$

Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:



Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. Изотопы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер, называются изобарами



Радиоактивность

Радиоактивность - самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α - частиц).

Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется естественной радиоактивностью.

Самопроизвольный распад ядер описывается уравнением: $m_t = m_0 \cdot (1/2)^{t / T_{1/2}}$ где m_t и m_0 - массы изотопа в момент времени t и в начальный момент времени; $T_{1/2}$ - период полураспада, который является постоянным для данного изотопа. За время $T_{1/2}$ распадается половина всех ядер данного изотопа.

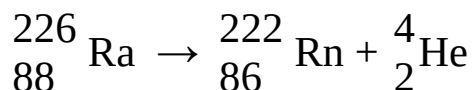
Основные виды радиоактивного распада

α - распад. Сопровождается потоком положительно заряженных ядер атома гелия ${}^4_2\text{He}$ (α - частиц) со скоростью 20 000 км/с. При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A - на 4 единицы (в атомных единицах массы).

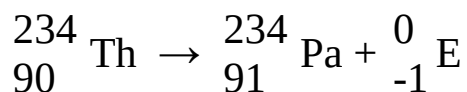
$$Z' = Z - 2$$

$$A' = A - 4$$

т.е. образуется атом элемента, смещенного по периодической системе на две клетки влево, от исходного радиоактивного элемента, а его массовое число на 4 единицы меньше исходного.

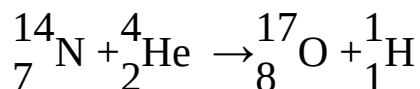


β - распад. Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100'000 - 300'000 км/с. (Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон и электрон.) При β - распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1. (Химический элемент смещается в периодической системе на одну клетку вправо, а его массовое число не изменяется)



γ- распад. Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и высокой частотой, обладающее большой проникающей способностью, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд остаются неизменными. (Химический элемент не смещается в периодической системе, его массовое число не изменяется и лишь ядро его атома переходит из возбужденного состояния в менее возбужденное).

Ядерные реакции - превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота α-частицами:



С помощью ядерных реакций были получены изотопы многих химических элементов и ядра всех химических элементов с порядковыми номерами от 93 до 110.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются ядерными? Чем они отличаются от химических? Кем и когда была впервые осуществлена ядерная реакция?
2. Природный водород состоит из двух изотопов - протия и дейтерия с массовыми долями 99,98 % и 0,02 % соответственно. Вычислите атомную массу водорода.
3. Определите атомную массу кислорода, состоящего из изотопов: ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$ с массовыми долями 99,76 %; 0,04 %; 0,20 % соответственно.
4. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как онаполучается и каковы ее свойства?

Распределение электронов на энергетических уровнях и подуровнях

План:

1. Теория Н.Бора
2. Квантовые числа электронов
3. Правила Клечковского
4. Принцип Паули и правило Гунда

Опорные слова и выражения: теория Н.Бора, квантовые числа, главное квантовое число, орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число, спиновое квантовое число, правила Клечковского, принцип Паули

Состав атома

Атом состоит из **атомного ядра** и **электронной оболочки**. Ядро атома состоит из протонов (p^+) и нейтронов (n^0). У большинства атомов водорода ядро состоит из одного протона. Число протонов $N(p^+)$ равно заряду ядра (Z) и порядковому номеру элемента в естественном ряду элементов (и в периодической системе элементов).

$$N(p^+) = Z$$

Сумма числа нейтронов $N(n^0)$, обозначаемого просто буквой N , и числа протонов Z называется **массовым числом** и обозначается буквой A .

$$A = Z + N$$

Электронная оболочка атома состоит из движущихся вокруг ядра электронов (e^-). Число электронов $N(e^-)$ в электронной оболочке нейтрального атома равно числу протонов Z в его ядре. Масса протона примерно равна массе нейтрона и в 1840 раз больше массы электрона, поэтому масса атома практически равна массе ядра. Форма

атома - сферическая. Радиус ядра примерно в 100000 раз меньше радиуса атома.

Химический элемент - вид атомов (совокупность атомов) с одинаковым зарядом ядра (с одинаковым числом протонов в ядре).

Изотоп - совокупность атомов одного элемента с одинаковым числом нейтронов в ядре (или вид атомов с одинаковым числом протонов и одинаковым числом нейтронов в ядре). Разные изотопы отличаются друг от друга числом нейтронов в ядрах их атомов.

Обозначение отдельного атома или изотопа: ${}^A_Z\text{Э}$ (Э - символ элемента), например: ${}^1_1\text{H}$, ${}^{32}_{16}\text{O}$, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$.

Строение электронной оболочки атома

Атомная орбиталь - состояние электрона в атоме. Условное обозначение орбитали - □. Каждой орбитали соответствует электронное облако.

Орбитали реальных атомов в основном (невозбужденном) состоянии бывают четырех типов: s , p , d и f .

Электронное облако - часть пространства, в которой электрон можно обнаружить с вероятностью 90 (или более) процентов.

Примечание: иногда понятия "атомная орбиталь" и "электронное облако" не различают, называя и то, и другое "атомной орбиталью".

Электронная оболочка атома слоистая. **Электронный слой** образован электронными облаками одинакового размера. Орбитали одного слоя образуют **электронный ("энергетический") уровень**, их энергии одинаковы у атома водорода, но различаются у других атомов.

Однотипные орбитали одного уровня группируются в **электронные (энергетические) подуровни**: s -подуровень (состоит из одной s -орбитали), условное обозначение - □.

p -подуровень (состоит из трех p -орбиталей), условное обозначение - □□.

d -подуровень (состоит из пяти d -орбиталей), условное обозначение - □□□□.

f -подуровень (состоит из семи f -орбиталей), условное обозначение - □□□□□□.

Энергии орбиталей одного подуровня одинаковы.

При обозначении подуровней к символу подуровня добавляется номер слоя (электронного уровня), например: $2s$, $3p$, $5d$ означает s -подуровень второго уровня, p -подуровень третьего уровня, d -подуровень пятого уровня.

Общее число подуровней на одном уровне равно номеру уровня n . Общее число орбиталей на одном уровне равно n^2 . Соответственно этому, общее число облаков в одном слое равно также n^2 .

Обозначения: □- свободная орбиталь (без электронов), □- орбиталь с неспаренным электроном, ■- орбиталь с электронной парой (с двумя электронами).

Порядок заполнения электронами орбиталей атома определяется тремя законами природы (формулировки даны упрощенно):

1. Принцип наименьшей энергии - электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии орбиталей.

2. Принцип Паули - на одной орбитали не может быть больше двух электронов.

3. Правило Хунда - в пределах подуровня электроны сначала заполняют свободные орбитали (по одному), и лишь после этого образуют электронные пары.

Общее число электронов на электронном уровне (или в электронном

слое)

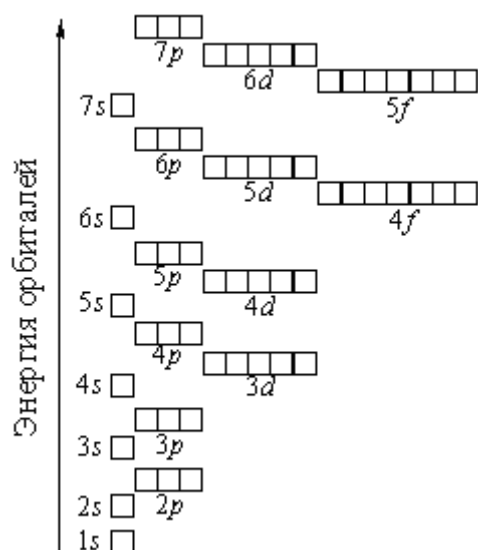
равно

$$2n^2.$$

Распределение подуровней по энергиям выражается рядом (в порядке увеличения энергии):

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p \dots$

Наглядно эта последовательность выражается энергетической диаграммой:



Распределение электронов атома по уровням, подуровням и орбиталям (электронная конфигурация атома) может быть изображена в виде электронной формулы, энергетической диаграммы или, упрощенно, в виде схемы электронных слоев ("электронная схема").

Примеры электронного строения атомов:

${}_1\text{H} \quad 1s^1$ $1s \uparrow$ $(1+)$ $1e^-$	${}_2\text{He} \quad 1s^2$ $1s \uparrow\downarrow$ $(2+)$ $2e^-$		
${}_3\text{Li} \quad 1s^2 2s^1$ $2p \square \square \square$ $2s \uparrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(3+)$ $2e^- 1e^-$	${}_4\text{Be} \quad 1s^2 2s^2$ $2p \square \square \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(4+)$ $2e^- 2e^-$	${}_5\text{B} \quad 1s^2 2s^2 2p^1$ $2p \uparrow \square \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(5+)$ $2e^- 3e^-$	${}_6\text{C} \quad 1s^2 2s^2 2p^2$ $2p \uparrow \uparrow \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(6+)$ $2e^- 4e^-$
${}_7\text{N} \quad 1s^2 2s^2 2p^3$ $2p \uparrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(7+)$ $2e^- 5e^-$	${}_8\text{O} \quad 1s^2 2s^2 2p^4$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(8+)$ $2e^- 6e^-$	${}_9\text{F} \quad 1s^2 2s^2 2p^5$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(9+)$ $2e^- 7e^-$	${}_{10}\text{Ne} \quad 1s^2 2s^2 2p^6$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(10+)$ $2e^- 8e^-$

Валентные электроны - электроны атома, которые могут принимать участие в образовании химических связей. У любого атома это все внешние электроны плюс те предвнешние электроны, энергия которых больше, чем у внешних. Например: у атома Са внешние электроны - $4s^2$, они же и валентные; у атома Fe внешние электроны - $4s^2$, но у него есть $3d^6$, следовательно у атома железа 8 валентных электронов. Валентная электронная формула атома кальция - $4s^2$, а атома железа - $4s^2 3d^6$.

Квантовые числа

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного

облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер уровня, определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Иногда уровни обозначают буквами: 1 2 3 4... $\rightarrow$...K L M N... соответственно. Чем меньше n, тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. При $n = 1$ атом водорода находится в основном состоянии, при $n > 1$ – в возбужденном:

$$E \approx \frac{1}{n^2}.$$

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до (n – 1), т. е. n значений. Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (см. табл. 4.1, рис. 4.1). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \dots$$

Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.
Таблица 4.1.

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Решение уравнения Шредингера показало, что s-орбиталь ($l = 0$)

имеет форму шара, р-орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д. (рис. 4.1).

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s) (рис. 4.1), для второго ($n = 2$) – две (s и p) и т. д., т. е. энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д.

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого $n = 1$ и $l = 0$, обозначают $1s$. $4p$ -состояние означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$); форма орбитали соответствует гантели ($l = 1$) и т. д.

Магнитное квантовое число (m) характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

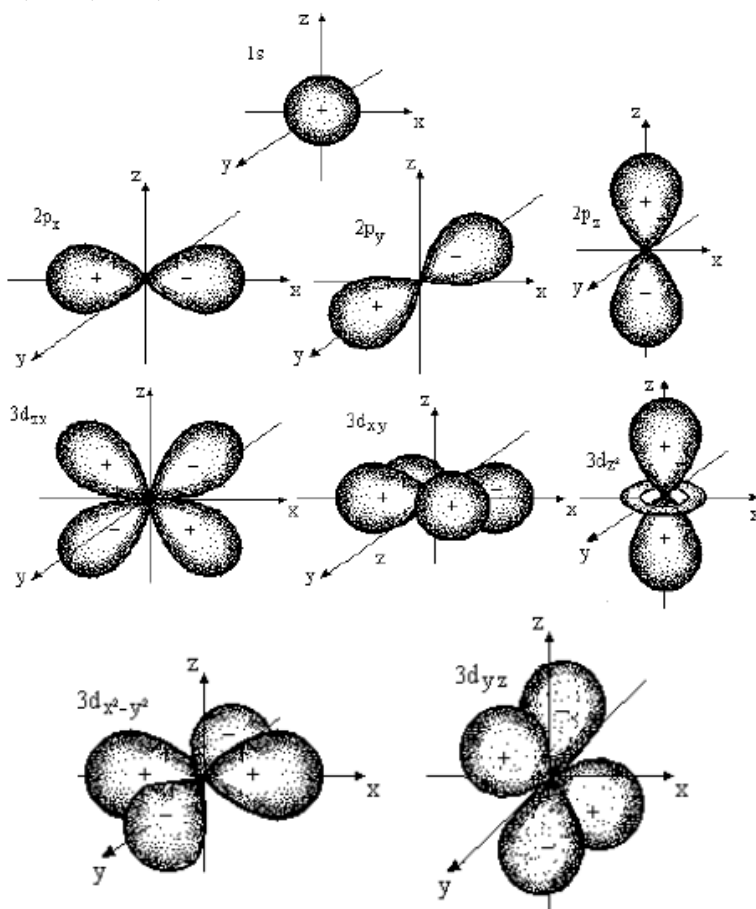


Рис. 4.1. Формы атомных орбиталей

Для каждого значения l разрешено $(2l + 1)$ значений m . Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга.

Такие состояния называются **вырожденными**. Таким образом, p -состояние трехкратно вырождено, d – пятикратно и т. д. (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Подуровни и атомные орбитали

l (подуровень)	m (орбиталь)	Число АО с данным значением l	Условное обозначение орбиталей
0 (s)	0	1	 (s)
1 (p)	+1 0 -1	3	 (p)
2 (d)	+2 +1 0 -1 -2	5	 (d)
3 (f)	3 2 1 0 -1 -2 -3	7	 (f)

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов.

Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое (s)** («spin» – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое **условно** представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

В многоэлектронных атомах характеристики атомных орбиталей мало изменяются, однако состояния с разными l в таком атоме отличаются по энергии: чем больше l , тем больше энергия. Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

1. **Принцип наименьшей энергии.** Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.

Каждой АО отвечает определенная энергия. Если энергия АО одинакова, то такие орбитали называют вырожденными. Расстояние между АО в единицах энергии называют расщеплением АО (ΔE). Для вырожденных атомных орбиталей $\Delta E = 0$.

В случае одноэлектронного атома (H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺ и т. д.) энергия АО зависит только от главного квантового числа: чем оно больше, тем больше энергия электрона на АО. Совокупность АО с одним и тем же n называется **энергетическим уровнем**. АО с одинаковыми n, l называют **подуровнями**.

2. Порядок следования АО по энергии определяется правилами Клечковского:

1. **Энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма ($n + l$) меньше.**

Например, можно было бы предположить, что 3d-подуровень по энергии ниже, чем 4s. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия 4s-состояния меньше, чем 3d, так как для 4s сумма $(n + l) = 4 + 0 = 4$, а для 3d — $(n + l) = 3 + 2 = 5$ (рис. 4.2).

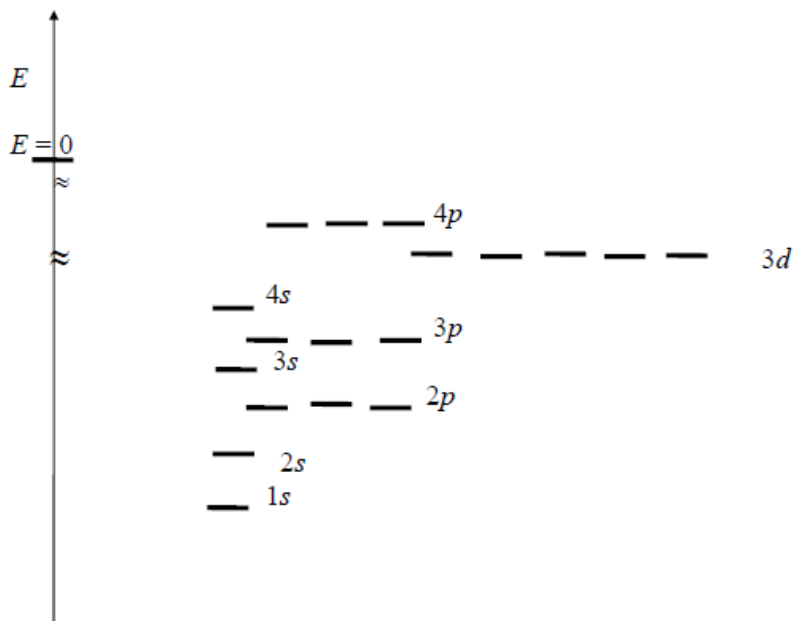
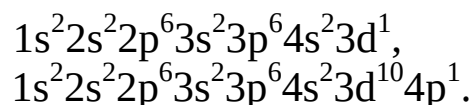


Рис. 4.2. Энергии АО в многоэлектронном атоме

2. В случае если сумма ($n + l$) для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна пяти), сначала заполняется уровень с меньшим n .

Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: 4s–3d – 4p.

Например: 21Sc
31Ga



Таким образом, с учетом правил Клечковского, энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p.$$

(Знаки $\leq$ означают, что энергии АО близки, так что здесь возможны нарушения правил Клечковского).

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома. Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом нужно пользоваться еще рядом правил.

3. Емкость АО определяется принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т. е. для одной АО можно записать два возможных варианта заполнения:

одним электроном $\boxed{\uparrow}$ и двумя электронами $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип

Паули и взаимозависимость между значениями n , l и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне (см. табл. 2.4):

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне l – $2(2l + 1)$ электрона;
- на уровне n – $2n^2$ электронов.

Таблица 4.3

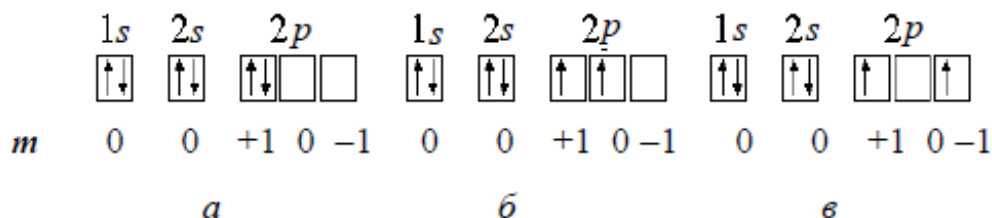
Распределение электронов
по энергетическим уровням и подуровням

Энергетич. уровень	Главное кв. число	Энергетич. подуровень	Атомные орбитали	Максимальное число $\bar{e}$	
				подуровень	уровень
1	1	$s (l=0)$	□	2	2
2	2	$s (l=0)$ $p (l=1)$	□ □ □	2 6	8
3	3	$s (l=0)$ $p (l=1)$ $d (l=2)$	□ □ □ □ □ □ □ □ □	2 6 10	18

4. При заполнении электронами АО одного подуровня соблюдается порядок, определяемый правилами Гунда:

а) в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна (первое правило). При этом энергия системы минимальна.

Например, рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода. Порядковый номер атома равен шести. Это означает, что в атоме 6 электронов и они расположены на двух квантовых уровнях (атом углерода находится во втором периоде), т. е. $1s^2 2s^2 2p^2$. Графически 2p-подуровень можно изобразить тремя способами:

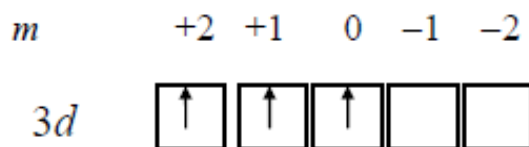


Сумма спинов в варианте *a* равна нулю. В вариантах *b* и *в* сумма спинов равна $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ (два спаренных электрона в сумме всегда дают ноль, поэтому учитываем неспаренные электроны).

б) При выборе между вариантами *b* и *в* руководствуемся **вторым правилом Гунда: минимальной энергией обладает состояние с максимальной (по абсолютной величине) суммой магнитных квантовых чисел.**

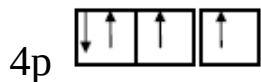
В соответствии с правилом Гунда, таким образом, преимуществом обладает вариант *b* ($|1 + 0| = 1$), так как в варианте *в* $|+1 - 1| = 0$.

Определим, например, электронную формулу элемента ванадия (V). Так как его порядковый номер $Z = 23$, то нужно разместить на подуровнях и уровнях (их четыре, так как ванадий находится в четвертом периоде) 23 электрона. Последовательно заполняем: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ (подчеркнуты незаконченные уровни и подуровни). Размещение электронов на $3d$ – АО по правилу Гунда будет



Для селена ($Z = 34$) полная электронная формула Se: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$.

Заполнение этого подуровня по правилу Гунда:



Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются **валентными** (в формулах V, Se – подчеркнуты). Так, например, у V – это электроны четвертого уровня $4s^2$ и незаполненного подуровня $3d^3$; т. е. валентными электронами будут: у V – $4s^2 3d^3$ (5 электронов); для Se – $4s^2 4p^4$ (6 электронов); $3d^{10}$ -подуровень в этом случае заполнен и не является валентным (после заполнения он перемещается по энергии ниже, чем $4s$, так что правильная последовательность заполненных подуровней у Se – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$).

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называют:

s-элементы (Li ..2s¹, Ca: ...4s²);

p-элементы (B ...2s²2p¹, Se ...4s²4p⁴);

d-элементы (Sc ..4s²3d¹, V ..4s²3d³);

f-элементы (La 6s²4f¹, Eu ..6s²4f⁷, U ..7s²5f⁴).

(В формулах элементов подчеркнут последний заполняемый подуровень).

Найденные по описанной выше процедуре формулы валентных электронов называются **каноническими** (найденными по правилам). В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т. е. правила Гунда иногда нарушаются.

Причины этих процессов рассмотрены ниже.

Пример 1. Записать электронную формулу атома элемента с атомным номером 16. Валентные электроны изобразить графически и один из них охарактеризовать квантовыми числами.

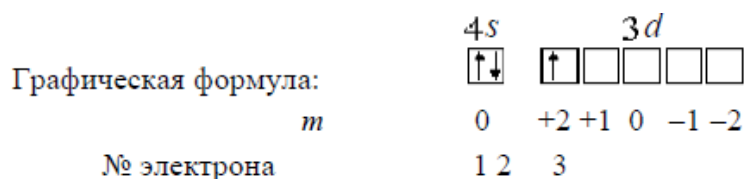
Решение. Атомный номер 16 имеет атом серы. Следовательно, заряд ядра равен 16, в целом атом серы содержит 16 электронов. Электронная формула атома серы записывается $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (подчеркнуты валентные электроны). Графическая формула валентных электронов

Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Электронная формула дает значения главного квантового числа и орбитального квантового числа. Так, для отмеченного электрона состояние $3p$ означает, что $n = 3$ и $l = 1(p)$. Графическая формула дает значение еще двух квантовых чисел – магнитного и спинового. Для отмеченного электрона $m = -1$ и $s = 1/2$.

Пример 2. Охарактеризовать валентные электроны атома скандия четырьмя квантовыми числами.

Решение. Скандий находится в четвертом периоде, т. е. последний квантовый слой – четвертый; в третьей группе, т. е. три валентных электрона.

Электронная формула валентных электронов – $....4s^2 3d^1$.



Значения квантовых чисел валентных электронов Sc

№ $\bar{e}$	1	2	3
n	4	4	3
l	0	0	2
m	0	0	2
s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Напишите электронные и электронно - графические формулы атомов с порядковыми номерами 18, 63. К какому электронному семейству они относятся?
2. Какое значение имеет: а) орбитальное квантовое число для энергетических подуровней, емкость которых равна 10 и 14; б) главное квантовое число для энергетических уровней, емкость которых равна 32, 50, 72?
3. Учитывая емкость энергетических уровней, покажите сколько их содержит электронная оболочка атома из 18, 36, 54 и 86 электронов.

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

План:

1. Периодический закон Д.И.Менделеева
2. Периодическая система и её строение
3. Значение периодического закона

Опорные слова и выражения: периодический закон, периодическая система химических элементов, период, группы

Периодический закон химических элементов (современная формулировка): свойства химических элементов, а также простых и сложных веществ, ими образуемых, находятся в периодической зависимости от значения заряда из атомных ядер.

Периодическая система - графическое выражение периодического закона.

Естественный ряд химических элементов - ряд химических элементов, выстроенных по возрастанию числа протонов в ядрах их атомов, или, что то же самое, по возрастанию зарядов ядер этих атомов. Порядковый номер элемента в этом ряду равен числу протонов в ядре любого атома этого элемента.

Таблица химических элементов строится путем "разрезания" естественного ряда химических элементов на **периоды** (горизонтальные строки таблицы) и объединения в группы (вертикальные столбцы таблицы) элементов, со сходным электронным строением атомов.

В зависимости от способа объединения элементов в группы таблица может быть **длиннопериодной** (в группы собраны элементы с одинаковым числом и типом валентных электронов) и **короткопериодной** (в группы собраны элементы с одинаковым числом валентных электронов).

Группы короткопериодной таблицы делятся на подгруппы (**главные** и **побочные**), совпадающие с группами длиннопериодной таблицы.

У всех атомов элементов одного периода одинаковое число электронных слоев, равное номеру периода.

Число элементов в периодах: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32. Большинство элементов восьмого периода получены искусственно, последние элементы этого периода еще не синтезированы. Все периоды, кроме

первого начинаются с элемента, образующего щелочной металл (Li, Na, K и т. д.), а заканчиваются элементом, образующим благородный газ (He, Ne, Ar, Kr и т. д.).

В короткопериодной таблице - восемь групп, каждая из которых делится на две подгруппы (главную и побочную), в длиннопериодной таблице - шестнадцать групп, которые нумеруются римскими цифрами с буквами А или В, например: IA, IIВ, VIA, VIIВ. Группа IA длиннопериодной таблицы соответствует главной подгруппе первой группы короткопериодной таблицы; группа VIIВ - побочной подгруппе седьмой группы: остальные - аналогично.

Характеристики химических элементов закономерно изменяются в группах и периодах.

В периодах (с увеличением порядкового номера)

- увеличивается заряд ядра,
- увеличивается число внешних электронов,
- уменьшается радиус атомов,
- увеличивается прочность связи электронов с ядром (энергия ионизации),
- увеличивается электроотрицательность,
- усиливаются окислительные свойства простых веществ ("неметалличность"),
- ослабевают восстановительные свойства простых веществ ("металличность"),
- ослабевает основной характер гидроксидов и соответствующих оксидов,
- возрастает кислотный характер гидроксидов и соответствующих оксидов.

В группах (с увеличением порядкового номера)

- увеличивается заряд ядра,
- увеличивается радиус атомов (только в А-группах),
- уменьшается прочность связи электронов с ядром (энергия ионизации; только в А-группах),

- уменьшается электроотрицательность (только в А-группах),
- ослабевают окислительные свойства простых веществ ("неметалличность"; только в А-группах),
- усиливаются восстановительные свойства простых веществ ("металличность"; только в А-группах),
- возрастает основной характер гидроксидов и соответствующих оксидов (только в А-группах),
- ослабевает кислотный характер гидроксидов и соответствующих оксидов (только в А-группах),
- снижается устойчивость водородных соединений (повышается их восстановительная активность; только в А-группах).

Рекомендации к теме

Проработав эту тему, Вы должны усвоить следующие понятия: атом, атомное ядро, электронная оболочка, протоны, нейтроны, электроны, массовое число, химический элемент, изотопы, электронное облако, электронный слой, орбиталь, электронный подуровень, электронный уровень, электронная формула, валентная электронная формула, энергетическая диаграмма.

Вы должны знать: законы заполнения орбиталей электронами (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда), структуру периодической системы элементов.

Вы должны уметь: определять состав атома по положению элемента в периодической системе, и, наоборот, находить элемент в периодической системе, зная его состав; изображать схему строения, электронную конфигурацию атома, иона, и, наоборот, определять по схеме и электронной конфигурации положение химического элемента в ПСХЭ; давать характеристику элемента и образуемых им веществ по его положению в ПСХЭ; определять изменения радиуса атомов, свойств химических элементов и образуемых ими веществ в пределах одного периода и одной главной подгруппы периодической системы.

Пример 1. Определите количество орбиталей на третьем электронном уровне. Какие это орбитали?

Для определения количества орбиталей воспользуемся формулой $N_{\text{орбиталей}} = n^2$, где n - номер уровня. $N_{\text{орбиталей}} = 3^2 = 9$. Одна $3s$ -, три $3p$ - и пять $3d$ -орбиталей.

Пример 2. Определите, у атома какого элемента электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
Для того, чтобы определить, какой это элемент, надо выяснить его порядковый номер, который равен суммарному числу электронов атома. В данном случае: $2 + 2 + 6 + 2 + 1 = 13$. Это алюминий.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Дайте современную формулировку периодического закона. Чем она отличается от той, которая была дана Д. И. Менделеевым?
2. Открытие каких трех элементов было триумфом периодического закона? Как точно совпали свойства этих элементов и их простейших соединений со свойствами, предсказанными Д. И. Менделеевым?
3. Покажите, как периодический закон иллюстрирует и подтверждает один из всеобщих законов развития природы - закон перехода количества в качество.
4. Как учение о строении атома объясняет периодичность в изменении свойств химических элементов?
5. Какой физический смысл имеет порядковый номер и почему химические свойства элемента в конечном счете определяются зарядом ядра его атома?

5- тема. Химическая связь. Строение молекулы. Взаимодействие молекул.

План:

1. Возникновение химической связи
2. Виды химической связи
3. Валентность химических элементов
4. Валентность и степень окисления атомов химических элементов

Опорные слова и выражения: *Химическая связь, валентный электрон, электроотрицательность, молекулярную орбиталь, молекулярная электронная оболочка, ионная связь, правила октета, формулы Льюиса, ковалентная связь, полярная ковалентная связь, металлическая связь, донорно-акцепторная связь, валентность, степень окисления.*

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Образования химической связи

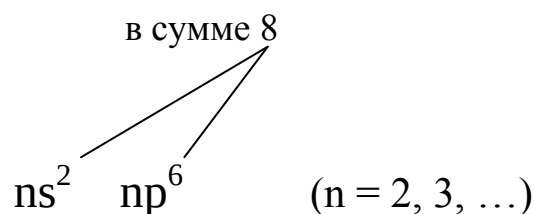
Стремление к состоянию с наименьшей энергией является общим свойством материи. Вы наверняка знаете о горных снежных лавинах и камнепадах. Их энергия настолько велика, что может сметать с лица земли мосты, дома и другие крупные и прочные сооружения. Причина этого грозного явления природы в том, что масса снега или камней стремится занять состояние с наименьшей энергией, а потенциальная энергия физического тела у подножья горы меньше, чем на склоне или вершине.

Атомы образуют между собой связи по той же причине: суммарная энергия соединившихся атомов меньше, чем энергия тех же атомов в свободном состоянии. Это очень счастливое для нас с

вами обстоятельство - ведь если бы при соединении атомов в молекулы не происходил выигрыш в энергии, то Вселенную заполняли бы только атомы элементов, а появление простых и сложных молекул, необходимых для существования жизни, было бы невозможно.

Однако, атомы не могут связываться друг с другом произвольно. Каждый атом способен связываться с конкретным количеством других атомов, причем связанные атомы располагаются в пространстве строго определенным образом. Причину этих ограничений следует искать в свойствах электронных оболочек атомов, а точнее - в свойствах *внешних* электронных оболочек, которыми атомы взаимодействуют друг с другом.

Завершенная внешняя электронная оболочка обладает меньшей (т.е. более выгодной для атома) энергией, чем незавершенная. По правилу октета завершенная оболочка содержит 8 электронов:



Таковы внешние электронные оболочки атомов благородных газов, за исключением гелия ($n = 1$), у которого завершенная оболочка состоит из двух s-электронов ($1s^2$) просто потому, что p-подуровня на 1-м уровне нет.

Внешние оболочки всех элементов, кроме благородных газов, являются незавершенными и в процессе химического взаимодействия они завершаются.

Химическая связь образуется за счет электронов внешних электронных оболочек, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химической связи: *ковалентную связь* и ее разновидность *полярную ковалентную связь*, *ионную связь*, *металлическую связь*.

Химическая связь и ее виды

В слове «ковалентная» приставка «ко-» означает «совместное участие». А «валента» в переводе на русский - сила, способность. В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами.

При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны как бы в общую «копилку» - *молекулярную орбиталь*, которая формируется из атомных оболочек обоих атомов. Эта новая оболочка содержит по возможности *завершенное* число электронов и заменяет атомам их собственные незавершенные атомные оболочки.

Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода (рис. 5.1). Этот процесс уже является типичной *химической реакцией*, потому что из одного вещества (атомарного водорода) образуется другое - молекулярный водород. Внешним признаком энергетической

“выгодности” этого процесса является выделение большого количества теплоты.

Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона «обслуживают» ядра независимо от того, «свое» это ядро или «чужое». Новая электронная оболочка подобна завершённой электронной оболочке инертного газа гелия из двух электронов: $1s^2$.

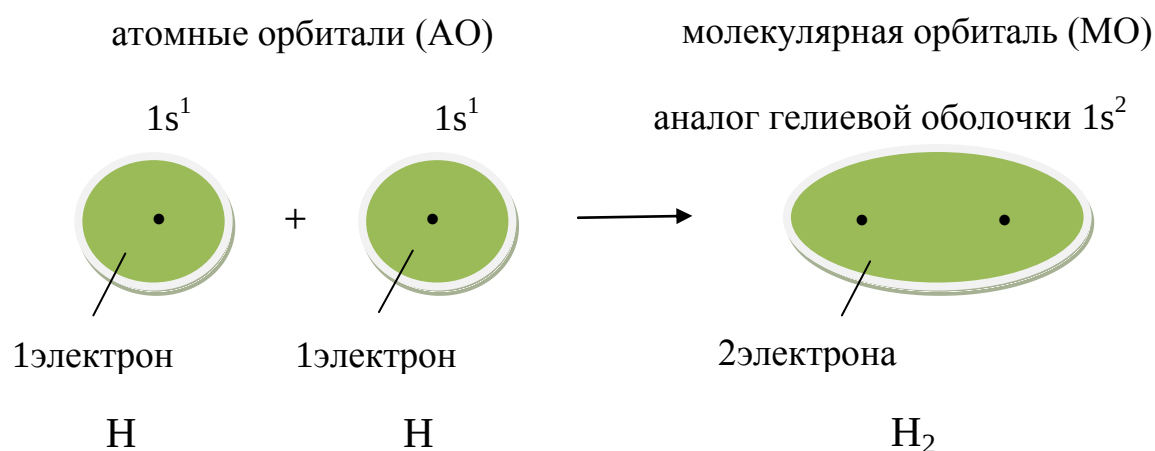


Рис 5.1. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода.

Первоначально два атома водорода находятся далеко друг от друга и не оказывают взаимного влияния. При их сближении начинают действовать силы отталкивания «между двумя одинаково заряженными электронными оболочками атомов».

Но если это отталкивание все-таки преодолевается атомами (для этого нужна сравнительно небольшая внешняя работа), то при слиянии электронных оболочек двух атомов выделяется намного

больше энергии, чем потребовалось на их сближение. Как это объясняется?

Когда электронные оболочки двух атомов водорода *сливаются* и образуют новую, теперь уже *молекулярную* электрон-ную оболочку (рис. 5.1), эта новая оболочка подобна *завершенной* электронной оболочке атома благородного газа гелия ($1s^2$).

Завершенные оболочки, как мы помним, устойчивее незавершенных. Таким образом, суммарная энергия новой системы - молекулы водорода - оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты.

Минимум энергии молекулы отвечает строго определенному расстоянию между ядрами атомов водорода (рис.6.2.). Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает мощное отталкивание между одноименно заряженными ядрами атомов и общая энергия системы начинает быстро возрастать. Это невыгодно системе, поэтому длина связи представляет собой строго определенное, равновесное значение. Для молекулы водорода равновесная длина химической связи составляет 0,74 ангстрема ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), как это видно на рис. 5.2.

В образовавшейся системе из двух водородных атомов каждое ядро обслуживается двумя электронами. В новой (молекулярной) оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее

принадлежал тому или другому атому. Принято говорить, что электроны *обобществлены*.

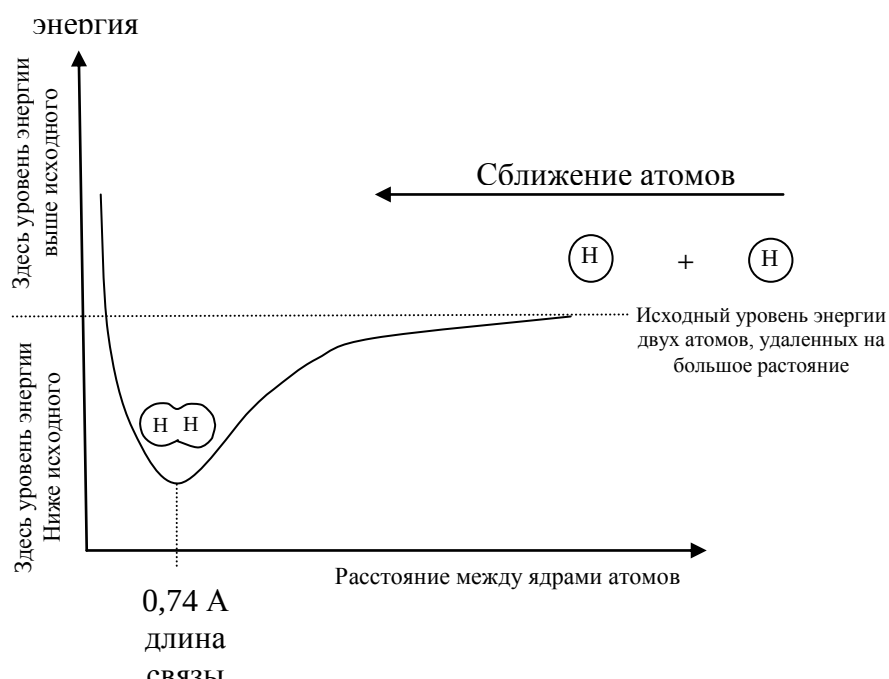


Рис. 5.2. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода

Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между атомами (это показано на рис. 5.3.). Именно эту область повышенной электронной плотности между ядрами и называют *ковалентной связью*.

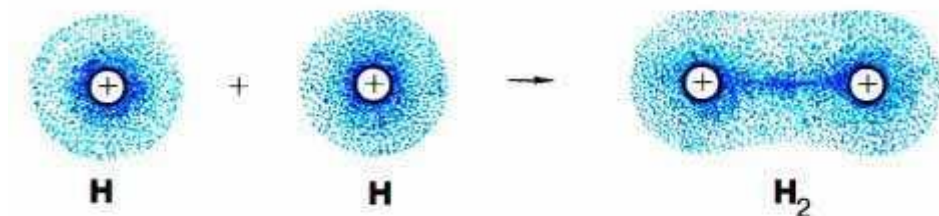
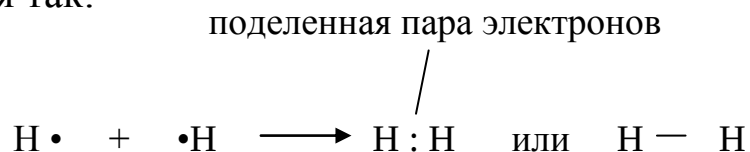


Рис. 5.3. Образование молекулы водорода

Другой способ изображения атомных и молекулярной орбиталей: густота точек отражает «электронную плотность», то есть вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства около ядер атомов водорода. Видно, что значительная электронная плотность сосредоточена в пространстве между двумя ядрами в молекуле водорода

На рисунках 5.1. и 5.3. вы видите очень детальное изображение ковалентной связи. На практике используют более простые способы. Например, американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон.

В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:

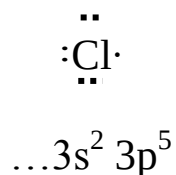


Оказалось, что формулы Льюиса имеют глубокий химический смысл. Мы видим, что связь между атомами водорода обозначается парой электронов. Как предположил Льюис, именно *пара электронов* позволяет образовать ковалентную связь. Впоследствии это предположение подтвердилось квантовой теорией.

Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар.

Рассмотрим связывание двух атомов хлора ${}_{17}\text{Cl}$ (заряд ядра $Z = 17$) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных

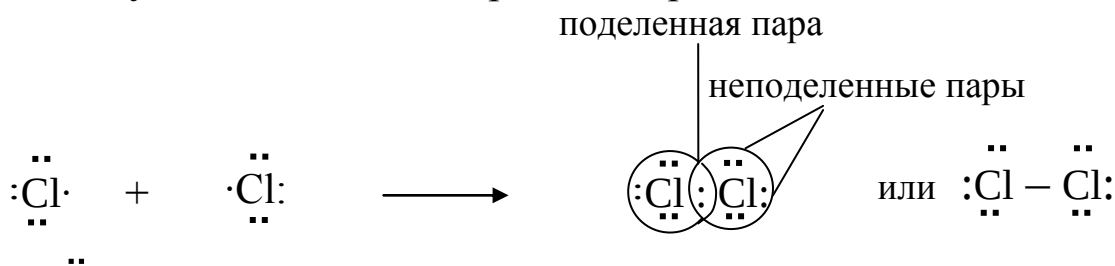
оболочек хлора. Для этого запишем электронную конфигурацию атома хлора так, как мы это делали в предыдущей главе:



На внешнем электронном уровне хлора содержится $s^2 + p^5 = 7$ электронов. Поскольку электроны нижних уровней не принимают участия в химическом взаимодействии, точками обозначим только электроны *внешнего*, третьего уровня. Эти внешние электроны (7 штук) можно расположить в виде трех электронных пар и одного неспаренного электрона.



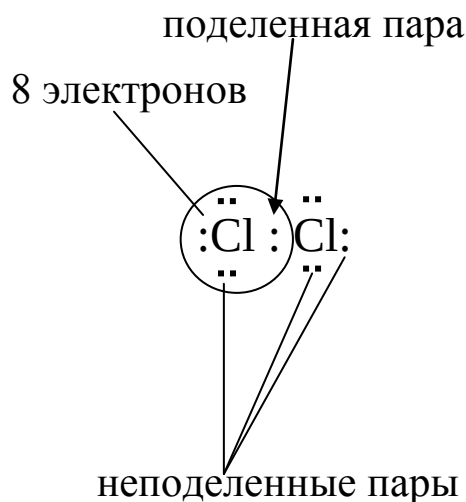
После объединения в молекулу из неспаренных электронов двух атомов получается новая электронная пара:



При этом каждый из атомов хлора оказывается в окружении **октета** электронов. В этом легко убедиться, если обвести кружком любой из атомов хлора.

Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*.

Остальные пары электронов называют *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.



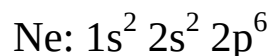
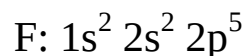
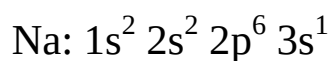
Льюис не только предложил теорию ковалентной связи, но и первым сформулировал правило октета, которым мы уже пользовались в прошлой главе для объяснения устойчивости атомов. Это правило применительно к химическим связям можно сформулировать так:

атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершенной электронной конфигурации атомов благородных элементов.

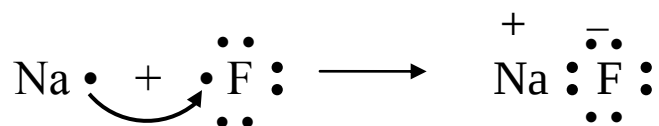
Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели “завершенную” молекулярную оболочку, подобную завершенной электронной оболочке атома благородного газа гелия ($1s^2$). Атомы хлора в молекуле приобрели молекулярную оболочку, похожую на завершенную оболочку атома аргона ($3s^23p^6$).

Познакомимся теперь с *ионной* связью. Как ни удивительно, она ничем принципиально не отличается от ковалентной связи. Движущей силой ее образования является все то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая “октетная” оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает только между атомами разного вида.

Рассмотрим конкретный пример: реакцию между атомами натрия ($Z = 11$) и фтора ($Z = 9$). При образовании связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ($Z = 10$). Для того, чтобы убедиться в этом, надо записать электронные формулы всех трех элементов:



В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации *внешних* уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:



Натрий, отдав фтору свой $3s^1$ -электрон, становится ионом Na^+ и остается с заполненной $2s^2 2p^6$ оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный

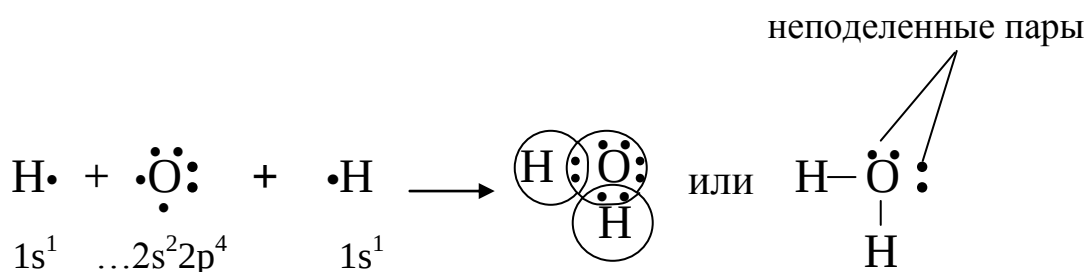
натрием. Теперь это ион F^- . Разумеется, при этом ионы F^- и Na^+ продолжают оставаться все теми же элементами фтором и натрием, потому что никакие электронные переходы не могут изменить природу элемента - число протонов в его ядре.

Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи (образованию “октета”) в молекуле $Na^+:F^-$ добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая (стремление к октету) продолжает играть большую роль и в ионных соединениях.

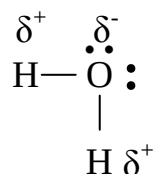
Полярная ковалентная связь занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью. Так же, как и ионная, она может возникнуть только между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной. Это происходит тогда, когда атомам энергетически невыгодно далеко “отпускать” свои собственные электроны, отданные в общую “копилку” - молекулярную орбиталь. Если электроны слишком далеко сдвинутся к одному из атомов, молекулярная орбиталь перестанет быть похожей на “октетную”. В то же время у разных атомов разные донорные и акцепторные свойства, поэтому связывающая электронная пара не располагается точно посередине между ядрами, как в ковалентной связи.

В качестве примера рассмотрим образование воды в реакции между атомами водорода ($Z = 1$) и кислорода ($Z = 8$). Для этого удобно сначала записать электронные формулы для внешних оболочек водорода ($1s^1$) и кислорода ($\dots 2s^2 2p^4$).

После этого на помощь приходят формулы Льюиса, которые наглядно показывают, как образуются “завершенные” электронные оболочки рядом с атомами водорода и кислорода в молекуле воды:



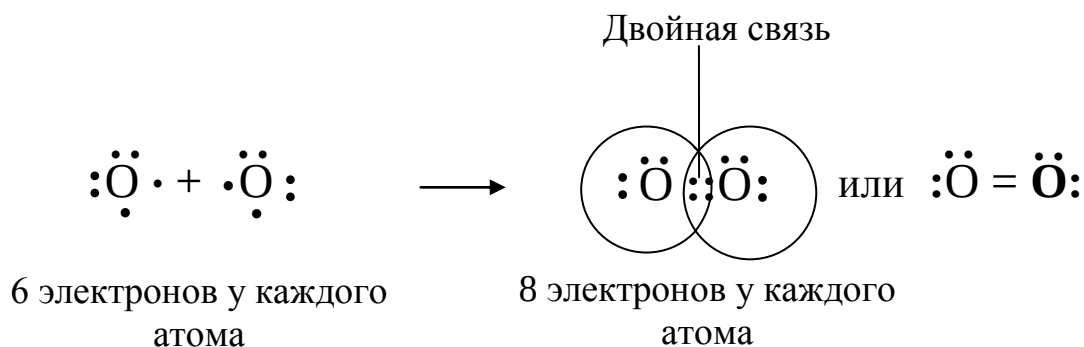
Оказывается, для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Однако природа такова, что акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода (о причинах этого - чуть позже). Поэтому связывающие электронные пары в формуле Льюиса для воды слегка смещены к ядру атома кислорода. Связь в молекуле воды - полярная ковалентная, а на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды.



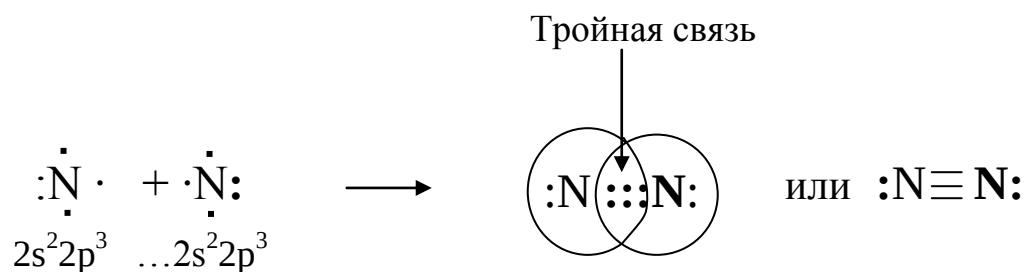
О том, как предсказать акцепторные свойства атомов и где проходит “граница” между полярной ковалентной и ионной связями мы поговорим при изучении ковалентную связь, образующаяся за

счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называемом *донорно-акцепторной*.

По теории Льюиса и правилу октета связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и *двумя* и даже *тремя* поделенными парами, если этого требует правило октета. Такие связи называются *двойными* и *тройными*. Например, только что рассмотренный нами кислород может образовывать двухатомную молекулу с октетом электронов у каждого атома только тогда, когда между атомами помещаются две поделенные пары:



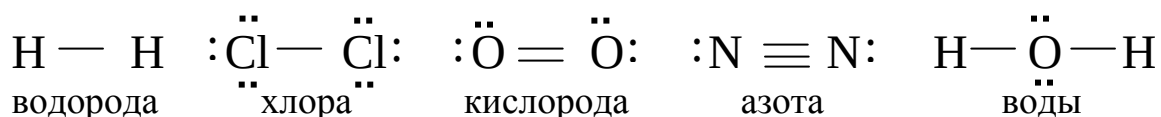
Атомы азота ($2s^2 2p^3$ на последней оболочке) также связываются в двухатомную молекулу, но для организации октета электронов им требуется расположить между собой уже три поделенные пары:



В настоящее время принято изображать электронные пары (то есть химические связи) между атомами *черточками*. Каждая черточка

- это поделенная пара электронов. В этом случае уже знакомые нам молекулы выглядят так:

Структурные формулы
молекул



Формулы с черточками между атомами называются *структурными формулами*. Чаще в структурных формулах не изображают неподеленные пары электронов, но в ряде случаев (мы столкнемся с ними при обсуждении донорно-акцепторных связей) неподеленные пары играют важную роль.

Структурные формулы очень хороши для изображения молекул: они четко показывают - как атомы связаны между собой, в каком порядке, какими связями.

Связывающая пара электронов в формулах Льюиса - то же самое, что одна черточка в структурных формулах.

Двойные и тройные связи имеют общее название - *кратные связи*. О молекуле азота также говорят, что она имеет *порядок связи*, равный трем. В молекуле кислорода порядок связи равен двум. Порядок связи в молекулах водорода и хлора - один. У водорода и хлора уже не кратная, а простая связь.

Порядок связи - это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается (табл.5.1.).

Таблица 5.1.

Длины и прочности связей между атомами азота в различных соединениях.

Связь	Длина связи в ангстремах $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$	Прочность связи в кДж на одинаковое число молекул
Простая N-N	1,45	58,5
Двойная N=N	1,25	456
Тройная N≡N	1.098	945

Виды связи в твердых телах. Понятия о кристаллических решетках

В металлах существует особый вид связи - металлическая химическая связь.

Металлическая связь - это химическая связь, образующаяся за счёт притяжения катионов (положительно заряженных ионов) металлов и свободно перемещающихся электронов (так называемого «электронного газа»), заряженных отрицательно. На рисунке 5.4. изображена модель кристаллической решётки металлов: в узлах кристаллической решётки находятся как электрически нейтральные, так и положительно заряженные катионы металлов, а между ними свободно перемещаются отрицательно заряженные электроны (электронный газ).

За счёт наличия в кристаллах свободно движущихся электронов для большинства металлов характерны общие физические свойства: особый металлический блеск, высокие электропроводность и теплопроводность, ковкость и другие.

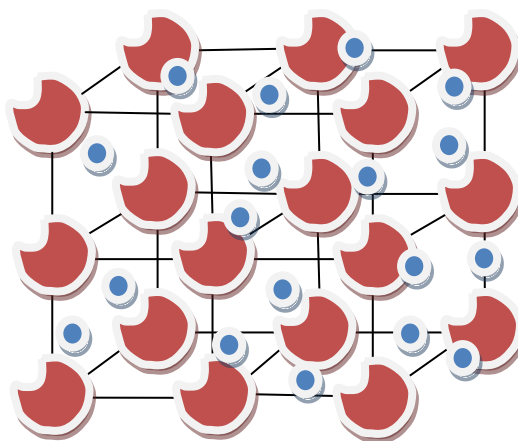
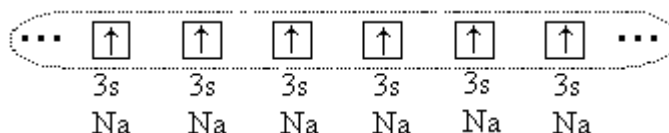


Рис. 5.4. Модель кристаллической решётки металлов

Ковалентная связь образуется между атомами, близкими по склонности к отдаче и присоединению электронов, только тогда, когда размеры связываемых атомов невелики. В этом случае электронная плотность в области перекрывания электронных облаков значительна, и атомы оказываются прочно связанными, как, например, в молекуле HF. Если хотя бы один из связываемых атомов имеет большой радиус, образование ковалентной связи становится менее выгодным, так как электронная плотность в области перекрывания электронных облаков у больших атомов значительно меньше, чем у маленьких.

И все-таки между большими атомами ($r_0 > 1,1$) возникает химическая связь, но в этом случае она образуется за счет

обобществления всех (или части) валентных электронов всех связываемых атомов. Например, в случае атомов натрия обобществляются все 3s-электроны этих атомов, при этом образуется единое электронное облако:

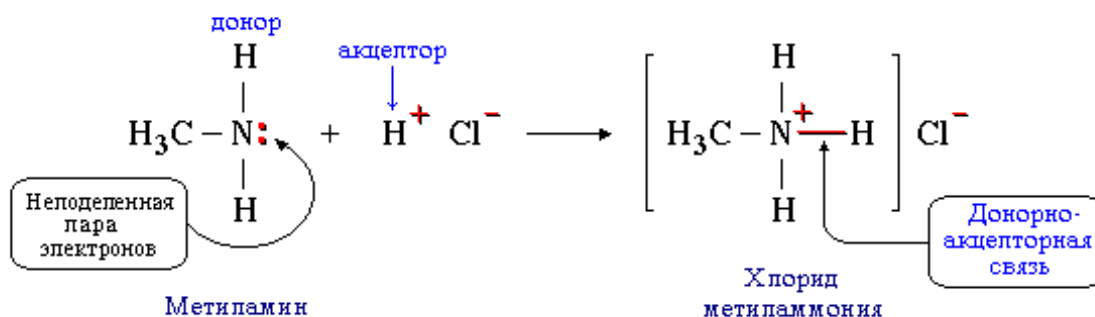


Атомы образуют кристалл с металлической связью. Так могут связываться между собой как атомы одного элемента, так и атомы разных элементов. В первом случае образуются простые вещества, называемые металлами, а во втором - сложные вещества, называемые интерметаллическими соединениями.

Межмолекулярные связи

Ковалентная связь, образующаяся за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется *донорно-акцепторной*.

Например, такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина CH_3NH_2 и протоном H^+ кислоты HCl :



Атом азота отдает свою электронную пару на образование связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную

орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями.

Водородная связь возникает в результате электростатических и донорноакцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода. Такая частица обладает аномальными свойствами вследствие отсутствия внутренних электронных слоев, экранирующих ядро, чрезвычайно малых размеров и наличия значительных акцепторных способностей, что позволяет ей вступать не только в электростатические взаимодействия, но и проникать под электронные оболочки других атомов, взаимодействовать по донорноакцепторному механизму.

Водородная связь является примером **межмолекулярных взаимодействий**, т.е. образуется не между атомами в молекуле, а между молекулами в структуре вещества. Правда, среди сложных органических соединений встречается и внутримолекулярная водородная связь (например, это становится возможным при благоприятных взаимных ориентациях заместителей в циклических молекулах), но среди неорганических соединений такие примеры крайне малочисленны.

Для возникновения водородной связи между двумя молекулами необходимо:

-наличие атома водорода с достаточно большим частичным положительным зарядом в одной из них (т.е. собственные связи в этой молекуле должны быть полярными);

-наличие отрицательно поляризованного атома элемента с высокой электроотрицательностью и малыми размерами в другой.

Последнее обусловлено необходимостью обеспечения достаточно сильных электростатических полей.

Такие элементы, как фтор, кислород, азот вполне удовлетворяют этим требованиям. Поэтому именно их соединения и иллюстрируют главным образом понятие межмолекулярной водородной связи. Несмотря на то, что электроотрицательности других элементов, например, хлора или серы, сопоставимы по величине с электроотрицательностями вышеперечисленных элементов, они не способны к образованию прочных водородных связей по причине относительно больших размеров их атомов.

Самым распространенным примером межмолекулярной водородной связи является лед - кристаллическое вещество, структурными элементами которого являются молекулы воды. Ковалентные связи в молекуле воды относятся к категории полярных: электронная плотность смещена в направлении более электроотрицательного атома кислорода. В результате этого смещения на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме кислорода - частичный отрицательный заряд. Нарушение симметрии в распределении электронной плотности является

причиной возникновения полюсов в молекуле воды. Угловое строение этой молекулы обуславливает разделение возникающих зарядов: отрицательный и положительный полюсы формируются на разных концах молекулы.

Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, наличие которых придает ему донорные свойства. Следствием всех этих эффектов является возникновение водородных связей между молекулами воды, занимающими узлы кристаллической решетки льда. При этом каждая молекула взаимодействует за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода с четырьмя соседними, находящимися от нее на равных расстояниях (Рис.6.5.).

Для возникновения водородных связей важно, чтобы в молекулах вещества были атомы водорода, связанные с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: О, N, F.

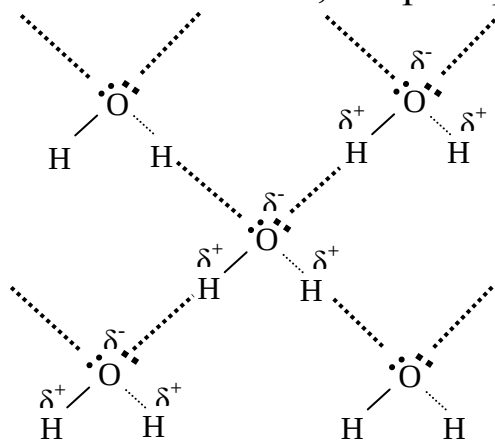


Рис. 6.5. Водородные связи между молекулами воды (обозначены пунктиром).

Это создает заметный частичный положительный заряд на атомах водорода. С другой стороны, важно, чтобы у

электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Когда обедненный электронами атом водорода одной молекулы (акцептор) взаимодействует с неподеленной электронной парой на атоме N, O или F другой молекулы (донор), то возникает связь, похожая на полярную ковалентную.

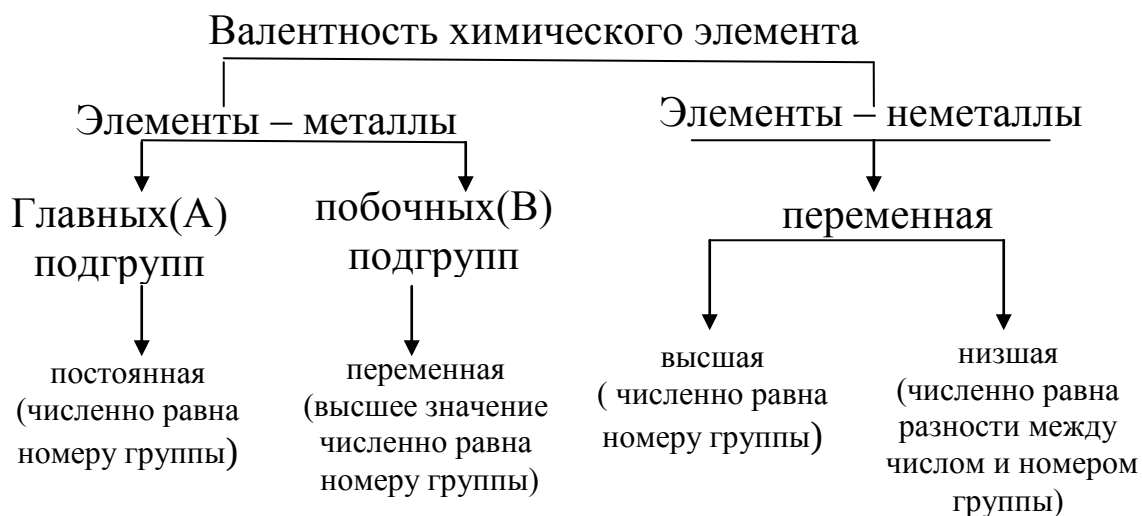
Валентность химических элементов и степень окисления атомов химических элементов

Валентность элемента - число химических связей, которые образует один атом данного элемента в данной молекуле.

Валентные возможности атома определяются числом:

- неспаренных электронов
- неподеленных электронных пар
- вакантных валентных орбиталей

Определение валентности элемента



1. Валентность водорода принимают за I (единицу).

2. Кислород в своих соединениях всегда проявляет валентность II.
3. Высшая валентность равна номеру группы.
4. Низшая валентность равна разности между числом 8 (количество групп в таблице) и номером группы, в которой находится данный элемент, т.е. $8 - \text{№ группы}$.
5. Валентность может быть постоянной или переменной.
6. Валентность простых веществ не равна нулю. Исключение VIII группа главная подгруппа (благородные газы).

Валентность элементов не имеет знака. У металлов, находящихся в главных подгруппах, валентность равна номеру группы. У неметаллов в основном проявляются две валентности: высшая и низшая.

Степень окисления это условный заряд на атоме в молекуле или кристалле. Его вычисляют, полагая, что все ковалентные полярные связи имеют ионный характер. В отличие от валентности, степень окисления может быть положительной, отрицательной или равной нулю. В простейших ионных соединениях степени окисления совпадают с зарядами ионов. В большинстве случаев валентность и степень окисления численно совпадают, хотя это разные характеристики.

- CO (монооксид углерода) - валентность атома углерода равна II, а степень окисления +2

- HNO_3 (азотная кислота) - валентность атома азота равна IV, а степень окисления +5

- H_2O_2 (пероксид водорода) - валентность водорода равна I, валентность атома кислорода равна II, а степень окисления водорода равна +1, а степень окисления кислорода равна -1. Аналогично во всех пероксидах валентность кислорода равна II.

- N_2H_4 (гидразин) - валентность азота равна III, а степень окисления равна +2.

- H_2 (I), N_2 (III), O_2 (II), F_2 (I), Cl_2 (I), Br_2 (I), I_2 (I), а степени окисления равны 0.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Какую химическую связь называют ковалентной? Опишите ее основные свойства.
2. Почему при образовании ковалентной связи расстояние между атомами строго определено? Как оно называется?
3. Какую химическую связь называют ионной? Как она образуется и какими свойствами обладает?
4. Что называется кратностью связи? Как влияет увеличение кратности связи на ее длину и энергию?
5. Определите ковалентность и степень окисления: а) углерода в молекулах C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CH_3COOH ; CH_3Cl ; б) хлора в молекулах NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; в) серы в молекулах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S , Na_2SO_4 .
6. Какая из связей $\text{Ca} - \text{H}$, $\text{C} - \text{Cl}$ является наиболее полярной и почему?

7. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равной 5, а у азота такое валентное состояние отсутствует?
8. Какой тип связи осуществляется в кристаллах металлов? Каковы особенности этого типа связи?
9. Изобразите электронными уравнениями процессы образования из атомов следующих соединений с ионной связью: ZnS ; MgI_2 ; PbO_2 .
10. Составьте структурные формулы и покажите образование октета в следующих соединениях: NH_3 ; N_2 ; H_2CO_3 .
11. Укажите валентность и степень окисления каждого атома в молекулах: Cl_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , H_2S . Ответ обоснуйте, пользуясь теорией строения вещества.
12. Определите степень окисления атомов в соединениях и ионах: CrO_4^{2-} , HNO_3 , KClO_3 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K_3PO_4 , SiH_4 , NH_4^+ .

6- тема. Тепловые эффекты химических реакций (Термохимия).

План:

1. Химическое состояние веществ
2. Энтальпия
3. Тепловые эффекты химических реакций
4. Термохимические уравнения

Опорные слова и выражения: *тепловые эффекты, термохимия, система, изолированная система, гомогенная система, гетерогенная система, фаза, дисперсная фаза, дисперсная среда, термодинамические функции, внутренняя энергия, функции состояния, законы термодинамики, энтальпия, энтропия, экзотермические и эндотермические реакции, закон Гесса, закон Лавуазье-Лапласа, закон Кирхгофа, функции Гельмгольца и Гиббса, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.*

6.1. Понятия о термохимических процессах

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что их протекание сопровождается изменениями энергии. Большая часть энергии, производимая в современном мире, получается в результате химических реакций, главным образом при сжигании угля, нефтепродуктов и природного газа. Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается термодинамика - наука, которая изучает следующие вопросы:

1. Переходы энергии из одной формы в другую.
2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

Химические реакции обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах: световая, электрическая, тепловая.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, зависимость их от состава и строения реагентов и от условий проведения реакций, называется термохимией.

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую систему - совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования. Чаще всего имеют

дело с закрытыми системами, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией.

Если же нет обмена и энергией, то это - изолированная система. Системы могут отличаться количеством фаз. В гомогенной системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе. В гетерогенной системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах. Фаза - это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела. Одна и та же система может находиться в различных состояниях.

Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса (m), температура (T), объем (V), давление (P), концентрация (C) и др. - термодинамические параметры.

На основании этих простых параметров можно определить другие, более сложные, переменные величины, которые также используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят, - термодинамические функции. Часть таких функций являются функциями состояния. Это такие функции, которые зависят от начальных и конечных параметров и не зависят от пути процессов. Таковыми являются внутренняя энергия и некоторые другие функции.

Другие термодинамические функции, например тепловые эффекты (Q) и работа, совершаемая системой (A), не являются функциями состояния. Внутренняя энергия (U) - это функция

состояния, которая характеризует полный запас энергии системы. Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется термодинамическим процессом. Процессы при постоянной температуре называют изотермическими, при постоянном объеме - изохорными, при постоянном давлении - изобарными.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + A; \quad A = p\Delta V \quad (6.1).$$

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии. Согласно этому закону энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда эквивалентных количествах. В данном случае тепловая энергия расходуется на изменение внутренней энергии и на работу системы против внешних сил или на работу внешних сил над системой.

Для изохорного процесса уравнение (6.1) запишется в виде

$$Q_V = \Delta U.$$

Для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначая

$$(U + pV) = H \quad (6.2)$$

получим функцию H , которая носит название энтальпия процесса. Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (6.3)$$

Изменение энтальпии (ΔH) - тепловой эффект изобарно - изотермической реакции. Поскольку значение ΔH определяется разностью H_2 и H_1 и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же, как и U).

6.2. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект реакции - количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции. Это может быть $\Delta H (P, T = \text{const})$ или $\Delta U (V, T = \text{const})$.

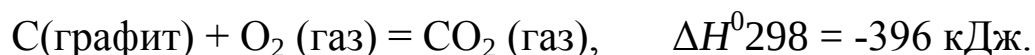
Если в результате реакции теплота выделяется, т. е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется *экзотермической*.

Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются *эндотермическими*.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

Обычно функции системы определяют при *стандартных условиях*, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура $T = 298,15 \text{ К}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Температуру указывают в виде нижнего индекса (ΔH^0_{298}).

Термохимические уравнения реакций - уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Обычно в качестве теплового эффекта берут $Q_p = \Delta H$ - изменение энтальпии реакции (при постоянных P и T) или для изохорных реакций - изменение внутренней энергии ΔU . Например,



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции



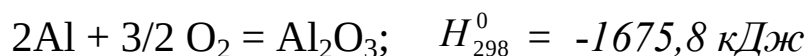
В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

6.3. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия

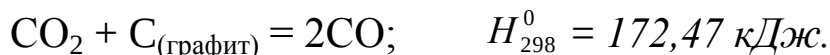
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется *термохимией*. Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*, например:



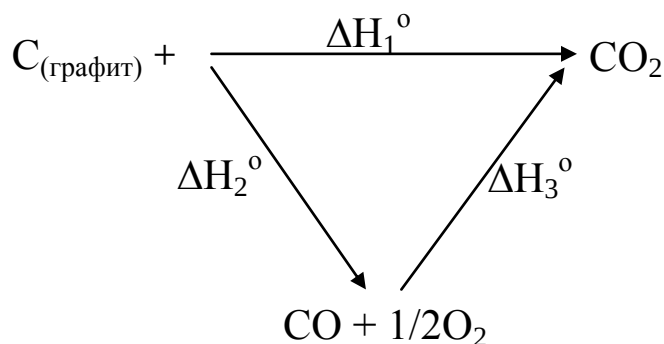
Чтобы отнести изменение энтальпии реакции к одному молю какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда имеют дробные коэффициенты:



В термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния и модификации исходных веществ и продуктов реакции:



В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.). Суть его в следующем: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий. Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами. Например, образование CO_2 из углерода и кислорода можно представить следующей схемой:



1. $\text{C}_{(\text{граф.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} \quad \Delta H_1^0 = -396 \text{ кДж}$
2. $\text{C}_{(\text{граф.})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{(\text{г.})} \quad \Delta H_2^0 = X \text{ кДж}$
3. $\text{CO}_{(\text{г.})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} \quad \Delta H_3^0 = -285 \text{ кДж}$

Все эти три процесса находят широкое применение в практике. Как известно, тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1) и горения CO (ΔH_3) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2) экспериментально измерить невозможно, так

как при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO₂.

Но теплоту образования CO можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3$. Следовательно,

$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_3 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж)}.$$

Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально. Согласно **следствию** из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов):

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^0_{f\text{прод.}} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta H^0_{f\text{реагентов.}} \quad (6.4)$$

где n - количества вещества; ΔH^0_f - стандартная энтальпия(теплота) образования вещества.

Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье - Лапласа).

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования (ΔH_f) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta H^0_{f,i})_{\text{исх.}}$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания (ΔH_c) исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{c,i})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta H^0_{c,i})_{\text{исх.}}$$

Таким образом, пользуясь табличными значениями теплот образования или сгорания веществ, можно рассчитать теплоту реакции, не прибегая к эксперименту. Табличные величины теплот образования и сгорания веществ обычно относятся к т. н. стандартным условиям. Для расчёта теплоты процесса, протекающего при иных условиях, необходимо использовать и другие законы термохимии, например, закон Кирхгофа, описывающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Если начальное и конечное состояния химической реакции (реакций) совпадают, то их тепловой эффект равен нулю.

Размерность теплового эффекта реакции H_{298}^0 (H_r^0) - кДж.

При вычислении тепловых эффектов (изменения стандартных энтальпий) различных процессов необходимо:

- 1) записать соответствующий процесс, указав агрегатные состояния веществ, участвующих в реакции;
- 2) расставить стехиометрические коэффициенты;
- 3) выписать из справочника значения стандартных энтальпий образования $H_{f,298}^0$ всех участвующих в реакции веществ в соответствующих агрегатных состояниях;
- 4) используя 1-е следствие из закона Гесса, рассчитать тепловой эффект процесса (H_{298}^0). Стехиометрические коэффициенты необходимо учитывать, так как энтальпия является экстенсивной величиной.

Тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества ($\Delta H^\circ_{\text{образ.}}$ или ΔH°_f кДж/моль).

Так как абсолютную энтальпию вещества определить невозможно, то для измерений и расчетов необходимо определить начало отсчета, т.е. систему и условия, для которых принимается значение $\Delta H=0$. В термодинамике в качестве начала отсчета принимают состояния простых веществ в их наиболее устойчивых формах при обычных условиях - в стандартном состоянии.

Например: $\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0$, $\Delta H^\circ_f(\text{O}_3) = 142,3$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования определены для многих веществ и проведены в справочниках (см.табл. 6.1).

Согласно выражению (6.4) для реакции $aA + vB = cC + dD$ тепловой эффект определяется как

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}} = (c\Delta H^\circ_f C + d\Delta H^\circ_f D) - (a\Delta H^\circ_f A + v\Delta H^\circ_f B).$$

Второе следствие закона Гесса относится к органическим веществам. Тепловой эффект реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов.

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до CO_2 , водород - до H_2O , азот - N_2 .

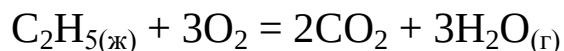
Таблица 6.1.

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещ-во	Фазо-вое сос- тояние	ΔH_{298}° обр кДж/моль	ΔG_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/моль·К	Вещ-во	Фазо-вое сос- тояние	ΔH_{298}° обр кДж/моль	ΔG_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/моль·К
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	ТВ	0	0	42,58	н - C ₄ H ₁₀	Г	-126,23	-17,17	310,33
Ag ₂ O	ТВ	-31,15	-11,26	121,04	Н - C ₅ H ₁₂	Г	-146,54	-8,37	349,18
Al	ТВ	0	0	28,36	C ₆ H ₆	Г	82,98	129,75	269,38
Al ₂ O ₃	ТВ	-1676,8	-1583,3	50,95	C ₆ H ₁₂	Г	-123,22	31,78	298,44
As	ТВ	0	0	35,63	н - C ₆ H ₁₄	Г	-167,30	-0,25	388,66
As ₂ O ₃	ТВ	-619,2	-538,0	107,1	CH ₃ OH	Ж	-239,61	-167,20	126,69
As ₂ O ₅	ТВ	-914,6	-772,4	105,4	C ₂ H ₅ OH	Г	-234,5	-168,18	282,60
Br ₂	Ж	0	0	152,31	CO Cl ₂	Г	-220,27	-206,88	283,91
Br ₂	Г	30,92	-3,13	245,35	CO	Г	-110,60	-137,23	197,67
Bi	ТВ	0	0	56,9	CO ₂	Г	-393,77	-394,64	213,82
Bi ₂ O ₃	ТВ	-578,2	-497,7	151,0	CS ₂	Г	116,14	65,96	237,94
C (графит)	ТВ	0	0	5,74	Ca	ТВ	0	0	41,45
C (алмаз)	ТВ	1,89	2,83	2,38	CaCl ₂	ТВ	-796,30	-1011,50	104,70
CH ₄	Г	-74,86	-50,85	186,44	CaO	ТВ	-635,51	-604,45	39,77
C ₂ H ₂	Г	226,17	208,61	200,97	CaC ₂	ТВ	-59,90	-64,90	70,00
C ₂ H ₄	Г	52,5	68,38	219,43	Cu	ТВ	0	0	33,20
C ₂ H ₆	Г	-54,78	-33,00	229,65	CuO	ТВ	-162,10	-129,50	42,73
C ₃ H ₈	Г	-103,92	-23,49	270,09	Cu ₂ O	ТВ	-173,30	-150,60	92,99
C ₄ H ₆	Г	110,24	150,77	278,92	Cl ₂	Г	0	0	223,17

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества ($\Delta H_{\text{сг.}}^{\circ}$). При этом очевидно, что сгорания O₂, CO₂, H₂O, N₂ принимаются равными нулю.

Например, теплоту сгорания этанола



Можно рассчитать по уравнению (7.4)

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{сг.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

6.4. Основной (второй) закон термодинамики. Функции Гельмгольца и Гиббса

Некоторые фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:

$$\text{C}_{\text{графит}} = \text{C}_{\text{алмаз}}, \quad \Delta H^0_{298} = 1,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 \text{ к} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \text{ аморф}, \quad \Delta H^0_{298} = 25 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{SO}_3 \text{ ж} \rightarrow \text{SO}_3 \text{ к}, \quad \Delta H^0_{298} = 23 \text{ кДж/моль};$$

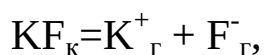
$$\text{H}_2\text{O} \text{ г} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ к}, \quad \Delta H^0_{298} = 44,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Ag} \text{ г} \rightarrow \text{Ag} \text{ к}, \quad \Delta H^0_{298} = 251 \text{ кДж/моль};$$

Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода: наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими), а наибольшие - для испарения (разрыв связей). Для химических реакций вообще возможны самые разнообразные величины ΔH : от отрицательных значений, составляющих несколько тысяч (для горения органических веществ), до +800 кДж/моль. Кроме обычных химических реакций, можно рассматривать такие процессы, как ионизация, присоединение электронов, распад на ионы:

$$\text{Li} \text{ г} \rightarrow \text{Li}^+ \text{ г} + e, \quad \Delta H^0_{298} = 682 \text{ кДж/моль} = I_1;$$

$$\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-, \quad \Delta H^0_{298} = -229,4 \text{ кДж/моль} = -E_{\text{ср}};$$



$$\Delta H^0_{298} = 812 \text{ кДж/моль} = U_{\text{реш}};$$

Энтальпии этих реакций носят специальные названия: энергия ионизации, сродство к электрону атомов и энергия кристаллической решетки.

Очень многие реакции изучаются и проводятся в растворах. В этом случае необходимо учитывать реальное состояние растворенных реагирующих веществ. Так, взаимодействие растворов KBr и AgNO₃ сводится к ионной реакции



Взаимодействие любых сильных кислот с любыми сильными основаниями описывается реакцией



т.е. расчеты нужно проводить с использованием энтальпий образования взаимодействующих ионов Ag⁺_р, Br⁻_р, H⁺_р, OH⁻_р и т.д. В этих расчетах для реакции в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования H⁺_р т.е. ΔH⁰_f (H⁺_р)=0. Энтальпию образования других ионов определять относительно этой величины; они также табулированы и приводятся в справочниках.

Направление химических реакций. При изучении химических процессов очень важно оценить возможность или невозможность их протекания при данных условиях, т. е. направление возможного протекания процесса, и количественно определить величину

химического сродства веществ (стремление веществ к взаимодействию).

Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии - не указывает направление химической реакции, ее возможность, полноту протекания, а это представляет собой основную задачу при исследовании любого процесса.

Самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смешение газов, передача тепла от горячего тела холодному, вода стекает с крыши). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например: образование ржавчины на металлах, растворение соли в воде и т. д.

Движущей силой любого процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией. Уменьшение энергии системы может быть связано как с уменьшением тепловой энергии, так и с увеличением «беспорядка» в системе.

Энтропия. Классической термодинамикой рассматриваются системы, состоящие из множества структурных единиц (порядка постоянной Авогадро). Эти частицы находятся в состоянии непрерывного движения - совершают линейные движения, вращения, колебания, внутренние движения в частицах. Эти движения определяют все термодинамические функции и параметры систем. В термодинамике движения микрочастиц характеризуют специальной функцией - термодинамической вероятностью системы W (так как

само движение частиц имеет вероятностный характер); говорят, что эта функция является характеристикой беспорядка системы.

Под беспорядком системы понимают количество различных возможных перемещений ее частей, не изменяющих состояние системы в целом, - термодинамическую вероятность W (число микросостояний, которые определяют данное макросостояние). W состояния системы, состоящей всего из 10 молекул газа, равно примерно 10000, а ведь только в 1 см³ газа содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (н. у.).

Величина W обычно огромна и неудобна для использования, поэтому в термодинамике обычно используют другую функцию:

$S = R \cdot \ln W$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) - уравнение Больцмана, **называемую энтропией** (здесь R - универсальная газовая постоянная).

Произведение $\Delta S \cdot T$ - энергия, связанная с изменением беспорядка в системе - энтропийный фактор.

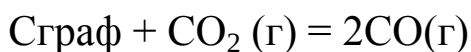
Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям, при этом энтропию обозначают S^0_{298} и называют стандартной энтропией. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в табл. 6.1.

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии (ΔS), но и абсолютное значение энтропии (S).

Энтропия является функцией состояния системы, т. е. ее изменение в различных процессах не зависит от пути. Изменение энтропии реакции можно находить как разность сумм продуктов и реагентов, аналогично энтальпии и внутренней энергии:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S^0_{\text{реагентов}} \quad (6.5.)$$

Например, для реакции



$$S^0_{298} \text{ 6 214 198 Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = 2S^0_{298(\text{CO})} - S^0_{(\text{Сграфит})} - S^0_{298(\text{CO}_2)} = 2 \cdot 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К.}$$

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую - жидкие и твердые вещества (см. табл. 6.1). Поэтому если при реакции увеличивается количество газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при прохождении реакции



стандартная энтропия системы возрастает на 160 Дж/моль·К.

2. Связь энтропии с агрегатным состоянием можно показать на следующем примере:

Вещество	Br _{2(ж)}	Br _{2(г)}	I _{2(к)}	I _{2(г)}
S ⁰ Дж/(моль·К)	152,3	245,35	116,7	260,6

3. Энтропия простых твердых веществ, слабо зависит от порядкового номера элемента.

4. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например:

Вещество	O	O ₂	O ₃
$S^0_{Дж/(моль \cdot K)}$	161	205	238,8

Это связано с электронным строением: чем тяжелее структурная единица, тем больше в ее составе электронов и больше состояний, в которых она может находиться.

5. Энтропия часто возрастает при растворении твердого или жидкого вещества и уменьшается при растворении газа в жидкости:

Вещество	NaCl _т	NaCl _р	CH ₃ OH _ж	CH ₃ OH _р
S^0_{298}	72,4	115,4	127,0	132,3

Увеличение S связано с увеличением подвижности частиц и занимаемого ими объема, а уменьшение - с образованием новых связей и, следовательно, ограничением свободы перемещений.

Энтропия и термодинамическая вероятность системы - важнейшие понятия термодинамики, в них устанавливается связь между микрои макросостояниями системы. Поэтому неудивительно, что именно через эти понятия формулируется основной (второй) закон термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно идут только теплопроцессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

Термодинамические потенциалы. На практике рассмотрение изолированных систем и использование $(\Delta S)_{U,V}$ в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как расчет

изменения энтропии для изолированной системы затруднителен. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции - энергию Гиббса(G) или энергию Гельмгольца(A), являющиеся критериями равновесия и направления процесса при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме.

Удобство использования этих термодинамических функций в качестве критерия равновесия процесса связано с тем, что многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например, в автоклавах. Введение этих функций позволило создать сравнительно простой в математическом плане общий аппарат современной термодинамики.

Энергия Гиббса. Как известно, объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики можно написать в виде соотношения:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'$$

где W' - полезная работа.

Решим это уравнения относительно полезной работы W' :

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение и называется максимально полезной работой - $W'm$. При постоянных параметрах- давлении и температуре,- в случае обратимого процесса, неравенство

$$-\delta W'_{\max} = d(U - TS + pV)$$

где правая часть этого равенства есть термодинамическая функция, обладающая свойствами полного дифференциала. Эта функция называется энергией Гиббса.

$$G = U + TS + pV$$

Из выше приведенных уравнений вытекает физический смысл этой функции:

$$dG_{p,T} = \delta W'_m$$

или

$$\Delta G_{p,T} = W'_{\max}$$

то есть при постоянных давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса для обратимого процесса равно максимальной полезной работе.

Энергия Гельмгольца. Выше приведенное неравенство можно представить в виде:

$$\delta W' - p dV \geq dU - T dS$$

При постоянных объеме и температуре и в случае обратимого процесса последнее уравнение переписывается в следующем виде:

$$\delta W'_{\max} - p dV = d(U - TS)$$

Функция, обладающая свойствами полного дифференциала

$$A = U - TS$$

называется *энергией Гельмгольца*. Физический смысл этой функции: *при постоянных объеме и температуре уменьшение*

энергии Гельмгольца при обратимом процессе равно максимальной полезной работе:

$$-dA_{V,T} = \delta W'_{\max}$$

или

$$\Delta A_{V,T} = -W'_{\max}$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца связаны с другими термодинамическими функциями соотношениями:

$$G = H - TS \text{ или } \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$A = U - TS \text{ или } \Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца - термодинамические функции, которые, имеют важное значение в химической термодинамике. Они являются функциями состояния, то есть изменение этих функций во время процесса не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Что изучает термохимия?
2. Сформулируйте первый закон термодинамики.
3. Что показывает стандартная теплота образования?
4. Как читается закон Гесса?
5. Назовите условия самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе.
6. Приведите примеры практического использования знания законов термодинамики в технологии приготовления пищи

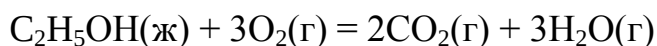
7. Теплоты растворения сульфата меди (CuSO_4) и медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), равны $-66,11$ кДж и $11,72$ кДж соответственно. Вычислите теплоту гидратации сульфата меди.

8. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана ($\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании этана объемом $1 \text{ м}^3(\text{н.у.})$?

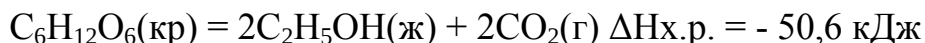
9. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением: $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 15\text{O}_{2(\text{г})} = 12\text{CO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Вычислите тепловой эффект этой реакции.

10. Газообразный этиловый спирт можно получить при взаимодействии этилена и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект.

11. Вычислите тепловой эффект реакции горения этилового спирта:



12. Процесс спиртового брожения глюкозы протекает по уравнению реакции:



Вычислите стандартную теплоту образования глюкозы.

7- тема Химическая кинетика и химическое равновесие

План:

1. Скорость химических реакций и влияющие на неё факторы
2. Катализаторы, каталитические процессы
3. Гомогенный и гетерогенный катализ

Опорные слова и выражения: *скорость химических реакций, закон действующих масс, энергия Гиббса, константа скорости,*

кинетическая уравнения реакции, кинетика гетерогенных реакций, закон Вант-Гоффа, температурный коэффициент Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, катализаторы, гомогенный катализ, гетерогенный катализ, денатурация, селективность, промоторы, каталитические яды, ингибиторы

7.1. Основные понятия о химической кинетике

Термодинамика изучает только состояния систем, она не прослеживает подробно путь реакции, поэтому она определяет лишь потенциальную возможность ее протекания в определенном направлении. В уравнениях термодинамики нет такой величины, как время, поэтому она не может описать скорости процессов. Скорость реакции прямо не связана со значением энергии Гиббса (ΔG). Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



Однако первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает мгновенно.

Кинетика - наука о скоростях и механизмах процессов. Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций.

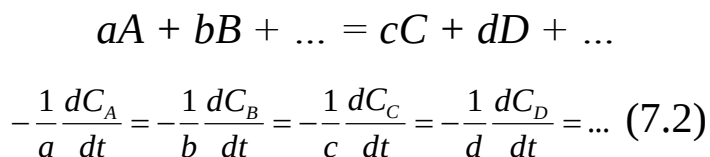
Задачи химической кинетики заключается в следующем:

- определяет скорость прихода реакционной смеси в состояние равновесия;
- изучает, через какие промежуточные вещества образуются конечные продукты;
- исследуют зависимость количества реагентов от времени.

Скорость химической реакции ($V_{x.p}$) есть изменение концентрации какого-либо реагента или продукта в единицу времени:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \text{ моль/л} \cdot \text{с} \text{ или } 1/\text{см}^3 \cdot \text{с} \quad (7.1)$$

При этом скорости изменения концентраций всех продуктов и реагентов однозначно связаны между собой. Для реакции



Под **механизмом реакции** в кинетике понимают путь реакции, т. е. подробное изменение координат всех частиц в ее ходе, сближение и удаление атомов и радикалов, повороты молекул и их частей, разрыв и образование новых химических связей. В ходе изменения координат атомов происходит изменение энергии.

Механизм химической реакции удобно описывать с помощью **кривых потенциальной энергии (КПЭ)** в координатах энергия (E) - путь реакции (q) (на самом деле реакция описывается **поверхностью потенциальной энергии** - ППЭ в многомерном пространстве координат всех атомов системы).

На рис. 7.1 показана схематично КПЭ для реакции **реагент** → **продукт** (кривая 1). Видно, что ход реакции описан максимально подробно; на КПЭ есть минимумы (реагенты и продукты) и максимум - для промежуточного переходного состояния. Такие максимумы - энергетические барьеры (E_a) на пути реакции, причем они разные для прямой и обратной реакции, так что

$$\overset{\rightarrow}{E_a} - \overset{\leftarrow}{E_a} = \Delta H_{\text{а реакции}} \quad (7.3.)$$

Здесь E_a - величины энергетических барьеров, которые называют энергиями активации. Это выражение дает связь между кинетикой (E_a - кинетический параметр) и термодинамикой (ΔH) реакции.

Ключевым утверждением химической кинетики является положение о том, что реакции происходят в результате **столкновений** атомов или молекул реагентов; часть столкновений приводит к реакции. Кривая 1, изображенная на рис. 7.1, относится к случаю **простой (элементарной) реакции**, т. е. реакции, которая проходит в одно столкновение и в которой не образуются промежуточные устойчивые соединения. Кривая 2 соответствует сложной реакции, протекающей через две стадии (два барьера) и через один промежуточный устойчивый продукт (минимум в середине кривой).

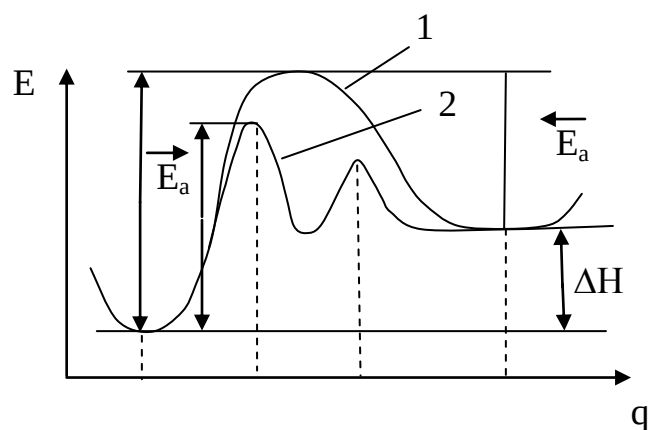
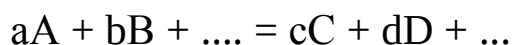


Рис. 7.1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, давление, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, и др.

7.2. Скорость химических реакций и факторы влияющие на её значения

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов. Так как скорость химической реакции зависит от столкновений, а количество столкновений в единице объема, очевидно, пропорционально концентрации сталкивающихся молекул, то можно предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, т. е. для необратимой **простой** реакции



$$V = k[A]^a \cdot [B]^b .$$

(закон действующих масс для кинетики). Здесь k - константа скорости, т. е. скорость реакции при $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Эти рассуждения верны лишь в том случае, если реакция элементарная (в одном столкновении участвуют a молекул A , b

молекул В) и при этом сразу образуются конечные продукты С, D и т. д. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от [А] и [В], но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнении реакции не совпадают с а и b (они меньше их). В этом случае кинетическое уравнение записывается:

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b$$

В других случаях имеют место более сложные уравнения. Например, для сложной (цепной) реакции

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

$$V = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$$

Выше приведенные уравнения называются *кинетическими уравнениями химических реакций*.

Коэффициенты ***a*** и ***b*** в уравнении носят название «**молекулярность**» реакции по веществу А и В соответственно; сумма (***a*** + ***b***) - суммарная (общая) молекулярность простой реакции. Понятие «молекулярность» применимо только к простой реакции. Вычисления и наблюдения показывают, что (***a*** + ***b***) не может быть больше трех. Если для какой-либо реакции эта сумма больше трех, то можно утверждать, что реакция сложная. По количеству сталкивающихся в элементарном акте молекул реакции называют моно-, би- и тримолекулярными.

Коэффициенты a и b в уравнении носят название «**частный порядок**» реакции по веществу A и B соответственно, а сумма $(a + b)$ - общий порядок реакции. Эти коэффициенты находят экспериментально, и они могут быть целыми, дробными, отрицательными и равными нулю. Порядок и молекулярность не всегда совпадают и в случае простой реакции; если, например, концентрация одного из реагентов много больше, чем других, то скорость практически не зависит от этой концентрации и, хотя в реакции участвуют все молекулы, ее порядок будет меньше молекулярности. На этом основано нахождение порядков реакций по веществам - **метод понижения порядка реакции**.

Константа скорости (k) не зависит от концентраций реагентов, но зависит от природы реагентов, направления реакции (природы продуктов) и от температуры. Константу скорости находят из экспериментальных данных расчетом (известны V , $[A]$, $[B]$..., a , b , ...):

$$E = \frac{V}{[A]^a \cdot [B]^b} \dots$$

Как видно из этого выражения, размерность k зависит от порядка реакции:

для реакции **первого порядка** ($a + b + \dots = 1$) - с^{-1} ;

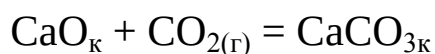
для реакции **второго порядка** - $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;

для реакции **третьего порядка** - $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$.

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, поэтому *особенностью*

кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности (S) на скорость реакции, при этом константа скорости $k = k' \cdot S$.

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрация в уравнении, для равновесия, не учитывается. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид $V = k[\text{CO}_2]^\alpha = k'S[\text{CO}_2]^\alpha$, а для реакции $\text{CaO}_{\text{к}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{к}}$ - $V = k = k'S$.

Зависимость скорости от температуры. Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Первоначально Вант-Гофф экспериментально установил, что при **увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость возрастает в 2÷4 раза** (правило Вант-Гоффа). Это соответствует степенной зависимости скорости от температуры:

$$V = V_o \cdot \gamma^{\frac{T-T_o}{10}} \quad (7.4)$$

где $T > T_o$, γ - **температурный коэффициент Вант-Гоффа**.

Однако это уравнение теоретически не обосновано; экспериментальные данные лучше описываются экспоненциальной функцией (уравнение Аррениуса)

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7.5)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, независящий от T ;

E_a - энергия активации химической реакции(кДж/моль); R - универсальная газовая постоянная.

Уравнения Аррениуса обычно записывают для константы скорости:

$$k = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7.6)$$

Это уравнение теоретически обосновывается методами статистической физики. Качественно это обоснование состоит в следующем: так как реакции идут в результате беспорядочных столкновений молекул, то эти столкновения характеризуются практически непрерывным набором энергий от самых маленьких до очень больших. Очевидно, что реакция произойдет только тогда, когда молекулы соударяются с энергией, достаточной для разрыва (или существенного растяжения) некоторых химических связей. Для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции, - этому механизму как раз и соответствует кривая 1 на рис. 7.1. Так как соударения происходят с частотой, зависящей от температуры по экспоненциальному закону, то и получаются формулы (7.5) и (7.6).

Тогда предэкспоненциальные множители A и k_o представляют некоторую характеристику полного числа столкновений, а член $A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ долю результативных столкновений.

Анализ экспериментальных данных проводят, пользуясь логарифмической формой уравнений (7.5) и (7.6):

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \quad (7.7)$$

График строят в так называемых **аррениусовских координатах** ($\ln k - \frac{1}{T(k)}$), см. рис. 7.2; из графика находят k_0 и E_a .

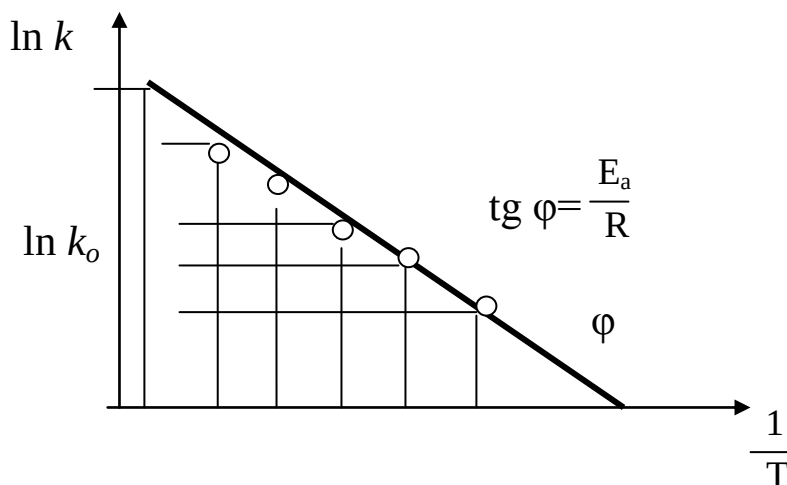


Рис. 7.2. Аррениусовская зависимость для константы скорости (точки - экспериментальные данные)

При наличии экспериментальных данных для двух температур k_0 и E_a легко теоретически найти:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1} ; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2} ; \quad (7.8)$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (7.9)$$

Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции, для которых $E_a > 150$ кДж/моль, при комнатной температуре практически не протекают.

7.3. Простые и сложные реакции. Цепные реакции

Реакционная система (реактор) - часть пространства, соедржащая составляющие вещества: исходные реагенты, интермедиаты, продукты, инертные компоненты. Реакционным пространством может служить поверхность.

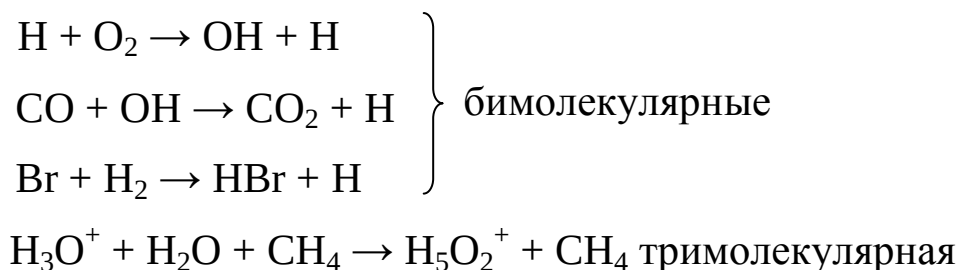
Классификация реакционных сосудов (реакторов):

1. Закрытый: отсутствует обмен веществами с внешней средой.
2. Статический (для закрытых реакторов): объем реакционного пространства постоянен.
3. Открытый: имеет место массообмен с внешней средой.
4. Безградиентный (точечный): концентрация каждого вещества одинакова в любой точке объема.
5. Распределенный: имеется градиент концентрации хотя бы одного составляющего.

Реакционная система может (а) иметь или не иметь постоянную температуру; (б) быть или не быть термически однородной.

Элементарные реакции. В элементарных реакциях превращение исходных веществ в продукты протекает так, как записано в стехиометрических уравнениях (без образования интермедиатов), причем процесс сопровождается образованием или разрывом одной химической связи.

Примеры:

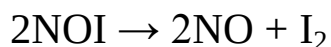


Участники элементарной реакции включает в себя частицы с *высокой реакционной способностью*:

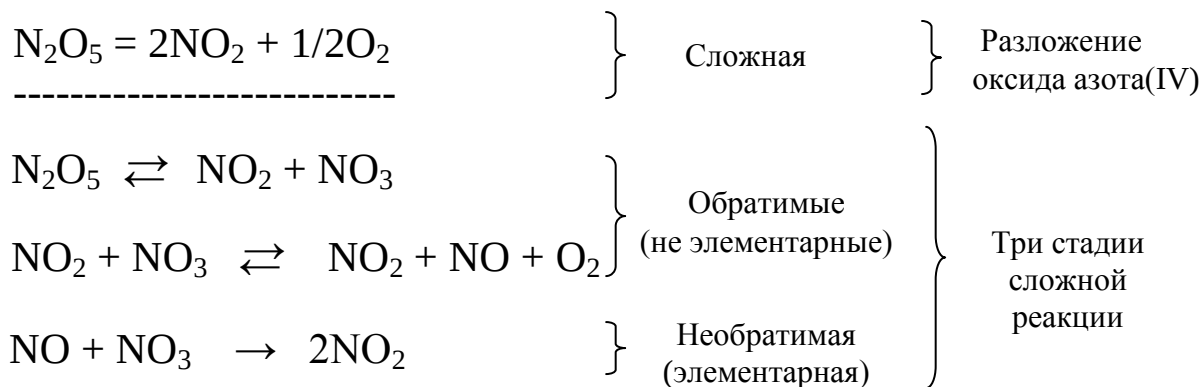
- Радикалы
- Ион-радикалы
- Ионы

Молекулярностью элементарной реакции называется минимальное число частиц, необходимое для ее протекания.

Простые и сложные реакции. Простые реакции отличаются от элементарных тем, что все участвующие в них частицы являются *молекулами*. Подавляющее большинство простых реакций являются элементарными. Пример простой реакции:



Реакции, включающие *две и более* элементарных реакций, являются *сложными*.



Совокупность всех реакций, реализующих данное химическое превращение, составляет механизм реакции. Обратимые элементарные реакции рассматриваются как одна стадия. Реакции, протекающие очень медленно могут не включаться в механизм.

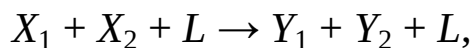
Приведем краткие сведения из химической кинетики - науки о механизме и скорости химических реакций. Важнейшая величина - скорость химической реакции - определяется изменением во времени количества какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в результате химического превращения. Химические реакции могут протекать гомогенно (в объеме одной фазы) или гетерогенно (на поверхности раздела фаз). Скорость гомогенной реакции - это количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема. Для реакций, протекающих в системах постоянного объема

$$V_i = \frac{C_i}{dt},$$

где C_i - концентрация i -го вещества, *моль · м⁻³* или *кг · м⁻³*;

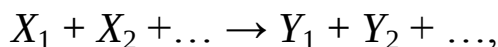
V_i - скорость реакции по i -му веществу, *моль · м⁻³ · с⁻¹* или *кг · м⁻³ · с⁻¹*.

Если i -е вещество - продукт реакции, то $dC_i / dt > 0$, если это исходное вещество, то $dC_i / dt < 0$. Химические реакции делятся на простые и сложные. Простая реакция протекает в одном направлении и в один этап; кинетическая схема такой реакции имеет вид

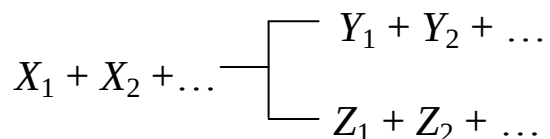


где X_i - исходные вещества; Y_j - продукты реакции.

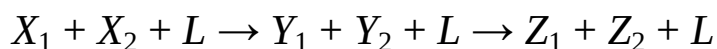
К сложным реакциям относятся обратимые реакции (одновременно протекающие в двух противоположных направлениях)



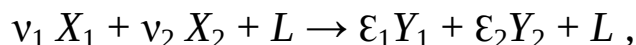
параллельные реакции, описываемые, в частном случае кинетической схемой



и последовательные реакции, например



Для простой реакции можно записать стехиометрическое уравнение



где ν_i , ε_i - стехиометрические коэффициенты, соответственно равные числам молекул исходных веществ и продуктов реакции, участвующих в элементарном процессе. Стехиометрическое уравнение позволяет установить связь между скоростями простой реакции по различным компонентам:

$$V_1 = \frac{dC_{X_1}}{dt} ; \quad V_2 = \frac{dC_{X_2}}{dt} \dots ; \quad V'_1 = \frac{dC_{Y_1}}{dt} ; \quad V'_2 = \frac{dC_{Y_2}}{dt} \dots$$

При *квазистационарном* протекании процесса все исходные вещества должны исчезать, а продукты - появляться в результате химической реакции в эквивалентных количествах, то есть должно удовлетворяться условие стехиометрии:

$$-\frac{V_1}{\nu_1} = -\frac{V_2}{\nu_2} = \dots = \frac{V'_1}{\varepsilon_1} = \frac{V'_2}{\varepsilon_2} = \dots = idem .$$

Чем больше величина ν_i или ε_i , тем больше по модулю должна быть скорость реакции V_i или V'_i (то есть при большем значении стехиометрического коэффициента большее количество соответствующего вещества реагирует в единицу времени). Отсюда

следует, что независимо от выбора вещества, скорость реакции можно охарактеризовать величиной

$$v = \frac{V_1}{\nu_1} = \frac{V_2}{\nu_2} = \dots = \frac{V'_1}{\varepsilon_1} = \frac{V'_2}{\varepsilon_2} = \dots$$

Величина V называется скоростью простой реакции без отношения к какому-либо конкретному компоненту.

Скорость простой реакции подчиняется закону действующих масс

$$V = k C_{X_1}^{\nu_1} C_{X_2}^{\nu_2} L,$$

где k - константа скорости реакции, численно равная ее скорости при единичных концентрациях.

Подчеркнем, что в это уравнение входят только концентрации исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Сумма стехиометрических коэффициентов $\nu = \sum \nu_i$, равная количеству молекул, принимающих участие в единичном акте, называется стехиометрическим порядком (молекулярностью) реакции:

$\nu = \sum \nu_i = 1$ - мономолекулярная реакция;

$\nu = \sum \nu_i = 2$ - бимолекулярная реакция;

$\nu = \sum \nu_i = 3$ - тримолекулярная реакция.

Стехиометрический порядок простой реакции - всегда целое число (не дробное) и не превышает трех (вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул близка к нулю). Применять

закон действующих масс для расчета сложных реакций можно для одностадийной обратимой реакции, скорость которой

$$V = V^+ - V^-,$$

где V^+ , V^- - скорости реакции в прямом и обратном направлениях. По закону действующих масс

$$V = k^+ C_{X_1}^{v_1} C_{X_2}^{v_2} \dots - k^- C_{Y_1}^{\xi_1} C_{Y_2}^{\xi_2} \dots$$

где k^+ , k^- - константы скорости прямой и обратной реакций. При $V^+ = V^-$ величина $V = 0$, что соответствует химическому равновесию системы.

В общем случае для описания сложной реакции нужно несколько стехиометрических уравнений. Складывая их, получаем брутто-уравнение реакции, которое описывает процесс в целом, но не отражает истинного механизма химических превращений. Для сложной реакции можно (на основе экспериментов) записать уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией исходных веществ (кинетическое уравнение)

$$V = k C_{X_1}^{n_1} C_{X_2}^{n_2} L,$$

где n_i - порядок реакции по i -му веществу; $n = \sum n_i$ - порядок реакции (кинетический порядок реакции). В отличие от $\nu = \sum \nu_i$, кинетический порядок реакции n может быть дробным числом. Размерность константы скорости реакции k зависит от ее порядка:

$$\text{для } n = 0, \quad [k] = [C] \cdot c^{-1} ;$$

$$\text{для } n = 1, \quad [k] = c^{-1} ;$$

для $n = 2$, $[k] = [C]^{-1} \cdot c^{-1}$,

где $[C]$ - принятая размерность концентрации.

Различие в размерности константы скорости реакции k связано с тем, что размерность скорости реакции всегда должна быть $[V] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ или $[V] = \text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость подавляющего большинства реакций (простых и сложных) повышается с ростом температуры T , а константа скорости реакции подчиняется закону Аррениуса

$$k = z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где z - предэкспонент (предэкспоненциальный множитель, частотный фактор), размерность которого равна размерности константы скорости реакции $[z]=[k]$;

T - абсолютная температура, K ;

E - энергия активации реакции, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$R = 8,3134 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная.

Безразмерный показатель экспоненты в законе Аррениуса называется *критерием* Аррениуса:

$$Arn = \frac{E}{R_o T_o},$$

где T_o - характерная температура.

Этот критерий выражает чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры. Чем выше значение Arn , тем сильнее эта чувствительность. Входящие в закон Аррениуса величины z и E называются кинетическими константами химической

реакции. Физический смысл энергии активации E для простой реакции состоит в том, что это энергия, которой должна обладать молекула для того, чтобы вступить в реакцию. Для сложных реакций E не имеет простого физического смысла. Значения z , E определяются, как правило, экспериментальным путем. Кинетические константы полностью определяют скорость протекания каждой конкретной реакции, в том числе и реакции воспламенения или горения. Задача экспериментального определения этих констант является важнейшей при исследовании физико-химических процессов в высокоэнергетических установках.

Химическая реакция проходит с выделением тепла (экзотермическая реакция), либо с его поглощением (эндотермическая реакция). Если прямая реакция - экзотермическая, то обратная - эндотермическая. Количество тепла, выделяемого при полном реагировании единицы количества вещества (1 *моль* или 1 *кг*), называется тепловым эффектом реакции q .

Размерность теплового эффекта реакции $[q] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или $[q] = \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

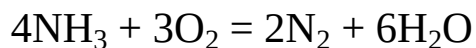
7.4. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ

Есть вещества, которые *влияют на скорость химической реакции, не являясь при этом реагентами*. Они принимают в реакции самое непосредственное участие, но в результате реакции остаются неизменными. Такие вещества называются **катализаторами**, если

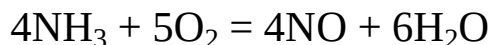
они ускоряют реакцию, и *ингибиторами*, если замедляют ее. 75% химической промышленности использует каталитические процессы. Среди них - как крупнотоннажные производства: синтез аммиака и его окисление, производство серной кислоты, так и тонкие многостадийные синтезы, например, лекарственных средств.

Все биохимические реакции, протекающие в живых организмах, требуют участия природных катализаторов - ферментов. Ферменты представляют собой крупные белковые молекулы с так называемым активным центром - как правило, это химически связанная с белком молекула небелковой природы или ион металла. *Ферменты обладают непревзойденной активностью (т.е. скоростью каталитического процесса)*, ускоряя реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При высоких температурах они теряют активность, так как белок денатурируется. Кроме того, *ферменты характеризуются чрезвычайной избирательностью (селективностью)*, превращая лишь строго определенные вещества в строго определенные продукты. Они способны на это благодаря своей уникальной форме, к которой реагенты должны подойти, как ключ к замку.

Действие катализаторов основано на том, что они *уменьшают энергию активации реакции*. Многие катализаторы не просто ускоряют реакции, а ведут их по другому пути. Так, реакция окисления аммиака без катализатора:



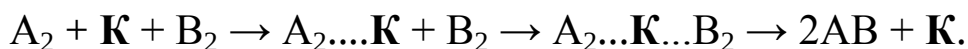
не представляет никакого интереса для промышленности, а в результате каталитического окисления на платине:



получается ценный продукт - оксид азота(II).

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ. **Катализатор** - вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным.

Например, для реакции $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$ участие катализатора **К** можно выразить уравнением



Эти уравнения можно представить кривыми потенциальной энергии (рис. 7.3). Из рисунка видно, что:

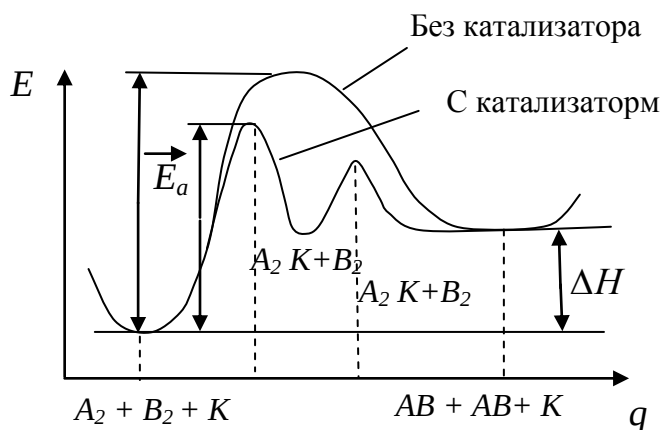


Рис. 8.3. Энергетическая схема хода реакции с катализатора

1) катализатор уменьшает энергию активации, изменяя механизм реакции; она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации;

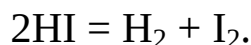
2) катализатор не изменяет ΔH реакции (а также ΔG , ΔU и ΔS);

3) если катализируемая реакция обратимая, катализатор не влияет на равновесие, не изменяет константу равновесия и равновесные концентрации компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции, тем самым ускоряя время достижения равновесия.

Очевидно, в присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_k . Поскольку в выражении для константы скорости реакции (уравнение (8.6)) энергия активации входит в отрицательный показатель степени, то даже небольшое уменьшение E_a вызывает очень большое увеличение скорости реакции

$$\frac{V_k}{V} \approx e^{\Delta E_k/RT}$$

Влияние катализатора на снижение E_a можно показать на примере реакции распада иодида водорода:



	E_a , кДж/моль	ΔE_a	$V_k/V \cdot (500 \text{ K})$
Без катализатора	168	-	
Катализатор Au	105	63	$\approx 3 \cdot 10^6$
Катализатор Pt	59	109	$\approx 10^{11}$

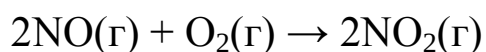
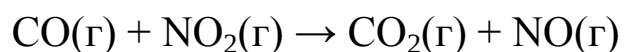
Таким образом, для рассматриваемой реакции уменьшение энергии активации на 63 кДж, т. е. в 1,5 раза, соответствует повышению скорости реакции при 500 К более чем 106 раз.

Следует отметить, что предэкспоненциальный множитель каталитической реакции k_0^1 не равен k_0 и обычно значительно меньше, однако соответствующее уменьшение скорости далеко не компенсирует её увеличения за счёт E_a .

7.5. Значение катализаторов в промышленности

Каталитические реакции классифицируются по типу катализаторов и по типу реакций. Так, например, по агрегатному состоянию катализаторов и реагентов катализ подразделяется на гомогенный (катализатор и реагент образуют одну фазу) и гетерогенный (катализатор и реагенты - в разных фазах, имеется граница раздела фаз между катализатором и реагентами).

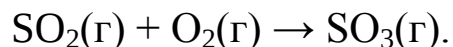
Примером гомогенного катализа может быть окисление CO до CO₂ кислородом в присутствии NO₂ (катализатор). Механизм катализа можно изобразить следующими реакциями:



и катализатор (NO₂) снова участвует в первой реакции.

Аналогично этому может быть катализирована реакция окисления SO₂ в SO₃; подобная реакция применяется в производстве серной кислоты «нитрозным» способом.

Примером гетерогенного катализа является получение SO_3 из SO_2 в присутствии Pt или V_2O_5 :



Эта реакция также применяется в производстве серной кислоты («контактный» метод).

Гетерогенный катализатор (железо) применяется также в производстве аммиака из азота и водорода и во многих других процессах.

Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше, чем гомогенных. Скорость каталитических реакций в случае гомогенного катализатора зависит от его концентрации, а в случае гетерогенного - от его удельной поверхности (т. е. дисперсности) - чем она больше, тем больше скорость. Последнее связано с тем, что каталитическая реакция идет на поверхности катализатора и включает в себя стадии адсорбции (прилипание) молекул реагентов на поверхности; по окончании реакции ее продукты десорбируются. Для увеличения поверхности катализаторов их измельчают или получают специальными способами, при которых образуются очень тонкодисперсные порошки.

Приведенные примеры одновременно являются примерами окислительно-восстановительного катализа. В этом случае в качестве катализаторов обычно выступают переходные металлы или их соединения (Mn^{3+} , Pt, Au, Ag, Fe, Ni, Fe_2O_3 и др.).

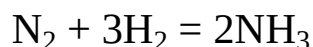
В кислотно-основном катализе роль катализатора выполняют H^+ , OH^- и другие подобные частицы - носители кислотности и основности.

Так, реакция гидролиза



ускоряется примерно в 300 раз при добавлении любой из сильных кислот: HCl , HBr или HNO_3 .

Большое значение катализ имеет в биологических системах. В этом случае катализатор называют **ферментом**. Эффективность действия многих ферментов намного больше, чем обычных катализаторов. Например, для реакции связывания азота в аммиак



в промышленности используется гетерогенный катализатор в виде губчатого железа с добавками оксидов и сульфатов металлов.

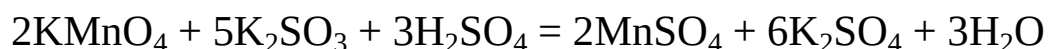
При этом реакция проводится при $T \approx 700 \text{ K}$ и $P \approx 30 \text{ МПа}$. Этот же синтез идет в клубеньках бобовых растений под действием ферментов при обычных T и P .

Каталитические системы небезразличны к примесям и добавкам. Некоторые из них увеличивают эффективность катализа, как, например, в вышеприведенном примере катализа синтеза аммиака железом. Такие добавки в катализатор называются **промоторами** (оксиды калия и алюминия в железе). Некоторые примеси, наоборот, подавляют каталитическую реакцию («отравляют» катализатор), это **каталитические яды**. Например, синтез SO_3 на Pt -катализаторе очень

чувствителен к примесям, содержащим сульфидную серу; сера отравляет поверхность платинового катализатора. И напротив, катализатор на основе V_2O_5 малочувствителен к таким примесям; разработки катализатора на основе оксида ванадия принадлежит российскому учёному Г. К. Борескову.

Ингибиторы, *увеличивают энергию активации реакции*. В пищевой промышленности широко используются ингибиторы, предотвращающие гидролиз жиров, реакции окисления и брожения.

Особый случай катализа - *автокатализ*, или *ускорение реакции одним из ее продуктов*. При этом скорость реакции не уменьшается по мере расходования реагентов, а растёт. Так, реакция



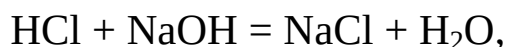
ускоряется по мере накопления ионов Mn^{2+} , образующихся при восстановлении перманганата.

7.6. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие.

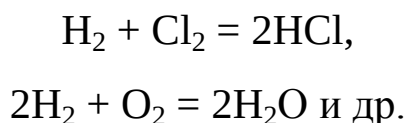
Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие - состояние химической системы, при котором возможны реакции, идущие с равными скоростями в противоположных направлениях. При химическом равновесии концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

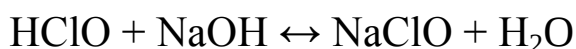
Необратимые и обратимые реакции. Если слить растворы кислоты и щелочи, образуется соль и вода, например,



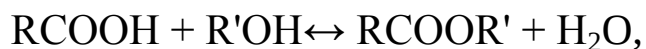
и если вещества были взяты в нужных пропорциях, раствор имеет нейтральную реакцию и в нем не остается даже следов соляной кислоты и гидроксида натрия. Если попытаться провести реакцию в растворе между образовавшимися веществами - хлоридом натрия и водой, то никаких изменений не обнаружится. В подобных случаях говорят, что реакция кислоты со щелочью необратима, т.е. обратная реакция не идет. Практически необратимы при комнатной температуре очень многие реакции, например,



Многие реакции обратимы уже в обычных условиях, это означает, что в заметной степени протекает обратная реакция. Например, если попытаться нейтрализовать щелочью водный раствор очень слабой хлорноватистой кислоты, то окажется, что реакция нейтрализации до конца не идет и раствор имеет сильнощелочную среду. Это означает, что реакция

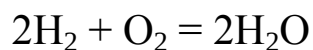


обратима, т.е. продукты этой реакции, реагируя друг с другом, частично переходят в исходные соединения. В результате раствор имеет щелочную реакцию. Обратима реакция образования сложных эфиров (обратная реакция называется омылением):



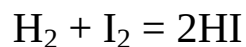
и многие другие процессы.

Как и многие другие понятия в химии, понятие обратимости во многом условно. Обычно необратимой считают реакцию, после завершения, которой концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удастся обнаружить (конечно, это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий (прежде всего температуры и давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот. Так, при атмосферном давлении и температурах ниже 1000°C реакцию

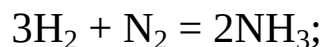


еще можно считать необратимой, тогда как при температуре 2500°C и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4%, а при температуре 3000°C - уже на 20%.

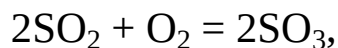
В конце 19 в. немецкий физикохимик Макс Боденштейн (1871-1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода:



Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях. Подобных примеров множество. Один из самых известных - реакция синтеза аммиака

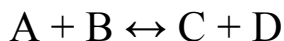


обратимы и многие другие реакции, например, окисление диоксида серы



реакции органических кислот со спиртами и т.д.

Скорость реакции и равновесие. Пусть есть обратимая реакция



Если предположить, что прямая и обратная реакция проходят в одну стадию, то скорости этих реакций будут прямо пропорциональны концентрациям реагентов: скорость прямой реакции $v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$, скорость обратной реакции $v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}]$ (квадратными скобками обозначены молярные концентрации реагентов). Видно, что по мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В снижаются, соответственно, уменьшается и скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, которая в начальный момент равна нулю (нет продуктов С и D), постепенно увеличивается. Рано или поздно наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются. После этого концентрации всех веществ - А, В, С и D не изменяются со временем. Это значит, что реакция достигла положения равновесия, а неизменяющиеся со временем концентрации веществ называются равновесными. Но, в отличие от механического равновесия, при котором всякое движение прекращается, при химическом равновесии обе реакции - и прямая, и обратная - продолжают идти, однако их скорости равны и поэтому кажется, что никаких изменений в системе не происходит.

Доказать протекание прямой и обратной реакций после достижения равновесия можно множеством способов. Например, если в смесь водорода, азота и аммиака, находящуюся в положении равновесия, ввести немного изотопа водорода - дейтерия D_2 , то чувствительный анализ сразу обнаружит присутствие атомов дейтерия в молекулах аммиака. И наоборот, если ввести в систему немного дейтерированного аммиака NH_2D , то дейтерий тут же появится в исходных веществах в виде молекул HD и D_2 . Другой эффектный опыт был проведен на химическом факультете МГУ. Серебряную пластинку поместили в раствор нитрата серебра, при этом никаких изменений не наблюдалось. Затем в раствор ввели ничтожное количество ионов радиоактивного серебра, после чего серебряная пластинка стала радиоактивной. Эту радиоактивность не могло «смыть» ни споласкивание пластинки водой, ни промывание ее соляной кислотой. Только травление азотной кислотой или механическая обработка поверхности мелкой наждачной бумагой сделало ее неактивной. Объяснить этот эксперимент можно единственным образом: между металлом и раствором непрерывно происходит обмен атомами серебра, т.е. в системе идет обратимая реакция $Ag(тв) - e^- = Ag^+$. Поэтому добавление радиоактивных ионов Ag^+ к раствору приводило к их «внедрению» в пластинку в виде электронейтральных, но по-прежнему радиоактивных атомов.

Таким образом, равновесными бывают не только химические реакции между газами или растворами, но и процессы растворения

металлов, осадков. Например, твердое вещество быстрее всего растворяется, если его поместить в чистый растворитель, когда система далека от равновесия, в данном случае - от насыщенного раствора. Постепенно скорость растворения снижается, и одновременно увеличивается скорость обратного процесса - перехода вещества из раствора в кристаллический осадок. Когда раствор становится насыщенным, система достигает состояния равновесия, при этом скорости растворения и кристаллизации равны, а масса осадка со временем не меняется. Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

Обратимая реакция - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.

Необратимой называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

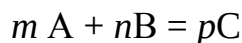
Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Из курса неорганической химии известно, что скорости химических реакций, характеризуемые изменением молярных концентраций реагирующих веществ в единицу времени, зависят от природы этих веществ, а также от концентрации, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название **закона действия масс**: *скорость химической реакции прямо*

пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.

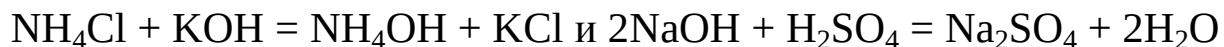
Допустим, что m молекул вещества А реагируют с n молекулами вещества В:



Тогда по закону действия масс уравнение скорости реакции имеет вид $v = k[A]^n[B]^m$

где k - константа скорости, постоянная для данной реакции (при определенной температуре) величина, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. Квадратные скобки обозначают концентрацию вещества в мол/л.

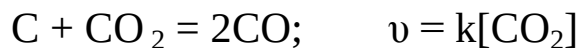
Для конкретных случаев гомогенных систем



т.е. при взаимодействии этих веществ в растворах уравнения скоростей реакций пишут соответственно

$$v = k[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot [\text{KOH}] \text{ и } v = k[\text{NaOH}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от общей концентрации твердого вещества (при небольшой поверхности его), а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:



В случае обратимых реакций устанавливается подвижное химическое равновесие, при котором в системе одновременно присутствуют как исходные, так и образующиеся вещества.

Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Для системы $m A + n B \leftrightarrow p C + q D$

Скорость прямой реакции $v_1 = k_1[A]^m[B]^n$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2[C]^p[D]^q$. При химическом равновесии скорости прямой и обратной реакции равны: $v_1 = v_2$. Поэтому можно написать:

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$$

После преобразования получим

$$k_1 / k_2 = [C]^p[D]^q / [A]^m[B]^n$$

Но отношение двух постоянных величин k_1/k_2 есть также величина постоянная, которую обозначают через K и называют константой равновесия:

$$K = (k_2 [C]^p[D]^q / k_1 [A]^m[B]^n)$$

При химическом равновесии произведение молярных концентраций получающихся веществ, деленное на произведение молярных концентраций исходных веществ, представляет собой постоянную для данной реакции величину, называемую константой равновесия (значение каждой концентрации возводят в степень, равную коэффициенту перед формулой вещества в уравнении реакции).

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции k_1 / k_2 (при данной температуре и одинаковых концентрациях). Если константа равновесия $K = 1$, то скорости прямой и обратной реакции приблизительно равны. Если величина $K > 1$, то преобладает прямая реакция и динамическое равновесие сдвинуто вправо. Наконец, при $K < 1$ идет преимущественно обратная реакция и равновесие смещено влево.

Чем выше величина K_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции. Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции (принцип Ле-Шателье).

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на 30° , а температурный коэффициент равен 3?
6. Вычислите температурный коэффициент скорости некоторых реакций, если при повышении температуры: а) от 283 до 323 К скорость реакции увеличилась в 16 раз; б) от 323 до 373 К скорость реакции увеличилась в 1200 раз.
7. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?
8. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость возрастает в 27 раз?
9. Реакция идет по уравнению: $A + 2B \leftrightarrow C$; константа ее скорости при определенной температуре равна 0,4, а начальные концентрации составляли

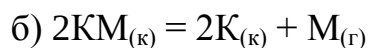
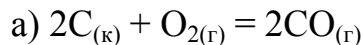
(моль/дм³): $[A] = 0,3$ и $[B] = 0,5$. Вычислите скорость этой реакции при той же температуре в начальный момент и после того, как прореагирует 0,1 моль/дм³ вещества А.

10. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции: $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$, равны (моль/дм³): $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 2,5$; $[NH_3] = 0$. Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака стала равной 0,5 моль/дм³?

11. Во сколько раз изменится скорость прямой химической реакции, протекающей в гомогенной системе: $2NO + Br_2 = 2NOBr_2$ при: а) увеличении концентрации NO в два раза

б) уменьшении концентрации Br_2 в три раза

12. Как скажется уменьшение объёма в четыре раза на скорости следующих реакций:



13. Как изменится скорость гомогенной реакции при повышении температуры от 67⁰С до 97⁰С при температурном коэффициенте равном четырём?

14. Рассчитайте чему равен температурный коэффициент скорости, если известно, что понижении температуры от 150⁰С до 120⁰С скорость реакции уменьшилась в 27 раз.

8- тема. Вода и ее свойства. Строение жидкой воды. Физические и химические свойства воды.

План:

1. Дисперсные системы
2. Концентрация растворов. Растворимость
3. Свойства растворов. Явление осмоса

Опорные слова и выражения: *Растворимость, растворение, насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные растворы, коэффициент растворимости, дисперсная система, грубодисперсные системы, дисперсная фаза, золи, суспензии, эмульсии, пены, коллоидный раствор, лиофильные и лиофобные фазы, коагуляция, коалесценция, седиментация, гидратация, растворимость, эффект высаливания, термодинамика растворения, концентрация растворов, нормальная концентрация, молярная концентрация, процентная концентрация, законы Рауля, криоскопические и эбулиоскопические постоянные, гипотонические, изотонические и гипертонические растворы, осмос.*

8.1. Структура водной среды планеты (гидросфера)

Каждый осведомлен о круговороте воды, о том, что после испарения ее с поверхности земли, где-то далеко проходит дождь или снег. Климат регулируется именно благодаря свойствам жидкости, которая может отдавать тепло, а сама при этом практически не изменяет свою температуру.

75% - такая цифра покажется огромной, но это вся вода на планете, даже та, которая находится в разных агрегатных состояниях, в живых существах и органических соединениях. Если же учесть лишь жидкое, то есть воду, находящуюся в морях и океанах, а также в твердую - в ледниках, то процент становится 70,8%.

Распределение процентного содержания примерно такое: моря и океаны - 74,8%, H_2O пресных источников, распределенная неравномерно по планете, в ледниках составляет - 3,4%, а в озерах, болотах и реках лишь 1,1%.

На подземные источники приходится примерно 20,7% от всего количества.

Характеристика тяжелой воды. Природное вещество - водород встречается в виде трех изотопов, в таком же количестве форм есть и кислород. Это позволяет выделять кроме обычной питьевой воды еще дейтериевую и тритиевую.

Дейтериевая имеет самую устойчивую форму, она встречается во всех природных источниках, но в очень малом количестве. Жидкость с такой формулой обладает рядом отличий от простой и легкой. Так, образование кристаллов в ней начинается уже при температуре 3,82 градуса. А вот температура кипения немного выше - 101,42 градуса Цельсия. У нее больше плотность и способность к растворению веществ значительно снижена. Кроме того, ее обозначают другой формулой (D_2O).

Живые системы реагируют на такое химическое соединение плохо. Лишь некоторые виды бактерий смогли в нем приспособиться к жизни. Рыбы и вовсе не выдержали такого эксперимента. В организме человека, дейтерий может находиться несколько недель, а после выводится, не причиняя вреда.

8.2. Поверхностные водные источники

Поверхностные воды суши - воды, которые текут (водотоки) или собираются на поверхности земли (водоёмы). Различаются морские, озерные, речные, болотные и другие воды. Поверхностные воды постоянно или временно находятся в поверхностных водных объектах. Объектами поверхностных вод являются: моря, озёра, реки, болота и другие водотоки и водоёмы. Поверхностные воды противопоставляются подземным водам.

Река - природный водный поток (водоток), текущий в выработанном им углублении - постоянном естественном русле и питающийся за счёт поверхностного и подземного стока с его бассейна. Реки являются предметом изучения одного из разделов гидрологии суши - речной гидрологии (потамологии).

В каждой реке различают место её зарождения - исток и место (участок) впадения в море, озеро или слияния с другой рекой - устье.

Реки, непосредственно впадающие в океаны, моря, озёра или теряющиеся в песках и болотах, называются главными; впадающие в главные реки - притоками.

Главная река со всеми её притоками образует речную систему, которая характеризуется густотой речной сети.

Поверхность суши, с которой речная система собирает свои воды, называется водосбором, или водосборной площадью. Водосборная площадь вместе с верхними слоями земной коры, включающая в себя

данную речную систему и отделённая от других речных систем водоразделами, называется речным бассейном.

Реки обычно текут в вытянутых пониженных формах рельефа - долинах, наиболее пониженная часть которых называется руслом, а часть дна долины, заливаемая высокими речными водами, - поймой, или пойменной террасой.

В руслах чередуются более глубокие места - плёсы и мелководные участки - перекаты. Линия наибольших глубин русла образует фарватер, а линия наибольших скоростей течения называется стрежнем.

Границей водотока реки называется берег, в зависимости от расположения по течению относительно средней линии русла водотока различают правый и левый берега водотока.

Разность высот между истоком и устьем реки называется падением реки; отношение падения реки или отдельных её участков к их длине называется уклоном реки (участка) и выражается в процентах (%) или в промилле (‰).

В зависимости от рельефа местности, в пределах которой текут реки, они разделяются на горные и равнинные. На многих реках перемежаются участки горного и равнинного характера. Горные реки, как правило, отличаются большими уклонами, бурным течением, текут в узких долинах; преобладают процессы размыва. Для равнинных рек характерно наличие извилин русла, или меандр, образующихся в результате русловых процессов. На равнинных реках

чередуются участки размыва русла и аккумуляции на нём наносов, в результате которой образуются осерёдки и перекаты, а в устьях - дельты. Иногда ответвлённые от реки рукава сливаются с другой рекой.

По поверхности земного шара реки распределены крайне неравномерно. На каждом материке можно наметить главные водоразделы - границы областей стока, поступающего в различные океаны. Главный водораздел Земли делит поверхность материков на 2 основных бассейна: атлантико - арктический (сток с площади которого поступает в Атлантический и Северный Ледовитый океаны) и тихоокеанский (сток в Тихий и Индийский океаны). Объём стока с площади первого из этих бассейнов значительно больше, чем с площади второго.

Густота речной сети и направление течения зависят от комплекса современных природных условий, но часто в той или иной мере сохраняют черты прежних геологических эпох. Наибольшей густоты речная сеть достигает в экваториальном поясе, где текут величайшие реки мира - Амазонка, Конго; в тропических и умеренных поясах она также бывает высокой, особенно в горных районах (Альпы, Кавказ, Скалистые горы и др.). В пустынных областях распространены эпизодически текущие реки, превращающиеся изредка при снеготаянии или интенсивных ливнях в мощные потоки (реки равнинного Казахстана, уэды Сахары, крики Австралии и др.).

8.3. Циркуляция воды в природе

Вода является самым распространенным веществом в биосфере. Круговорот воды в природе - это непрерывный замкнутый процесс перемещения воды между гидросферой, атмосферой и литосферой на Земле. Это становится возможным, благодаря способности воды изменять свое состояние. На нашей планете вода существует в трех агрегатных состояниях - твердом, жидком и газообразном.

Основные запасы воды - это соленые воды морей и океанов (97%). Только 3% воды из общего объема гидросферы - пресные. Причем 70% пресной воды находится в твердом состоянии в ледниках (2,24%). На грунтовые воды приходится 0,61% пресной воды, а на воды озер, рек и атмосферной влаги, соответственно, - 0,016%, 0,0001% и 0,001%. Из- за непрерывной циркуляции воды на земном шаре ее общее количество остается постоянным.

Круговорот воды осуществляется, благодаря испарению, передвижению водяного пара в атмосфере, конденсации его, выпадению осадков и наличию стоков. Начинается круговорот с испарения воды с подстилающей поверхности водоемов. С воздушными течениями водяные пары перемещаются из одной области в другую. Большая часть воды испаряется с поверхности Мирового океана и при конденсации в виде осадков возвращается обратно. Меньшая доля испарившейся воды переносится на сушу

воздушными течениями. Объем воды, которая испаряется над сушей и выносится воздушными течениями в океан, незначителен.

Таким образом, при испарении моря и океаны теряют значительно больше воды, чем получают влаги при выпадении осадков, на суше - наоборот. Но в моря и океаны с материков постоянно поступает сток речной воды. Это обеспечивает постоянство объема воды на планете (Рис. 8.1). В связи с процессами конденсации влаги происходит выпадение осадков. Часть влаги атмосферных осадков испаряется, часть образует временные или постоянные водостоки и водоемы. Определенная массовая доля влаги атмосферных осадков просачивается в грунт, формируя подземные воды.



Рис.8.1. Круговорот воды в природе (тыс. км³)

В природе различают несколько типов круговоротов воды в зависимости от места, где влага испарилась, и где выпали осадки. Выделяют большой (мировой) и малые (океанический и континентальный) круговороты воды. При большом круговороте водяной пар, образовавшийся над морями и океанами, переносится воздушными течениями на континенты, конденсируется там с выпадением осадков, и влага снова попадает в океан в виде стоков. Данный вид круговорота сопровождается изменением качества воды, так как при испарении соленая вода становится пресной, а грязная вода очищается.

В процессе малого океанического круговорота водяные пары, сформировавшиеся над океаном, подвергаются конденсации, и в виде осадков возвращаются в океан. Малый внутриконтинентальный круговорот - это конденсация над поверхностью суши испарившейся воды, и последующее выпадение осадков над материками. Конечный этап малого континентального круговорота - также Мировой океан.

Скорости транспортировки воды в различных состояниях отличается, так же, как различны временные промежутки расходов воды и время ее обновления. Самая высокая скорость водообмена - в живых организмах (несколько часов). В ледниках полярных областей круговорот воды протекает тысячи лет. Воды Мирового океана полностью обновляются за 2,7 тысячи лет.

8.4. Структура молекулы воды

Вода - оксид водорода - бинарное соединение неорганической природы.

Формула - H_2O . Молярная масса - 18 г/моль. Может существовать в трех агрегатных состояниях - жидком (вода), твердом (лед) и газообразном (водяной пар).

Формула воды известна каждому студенту. Это три простых знака, но содержатся они в 75% от общей массы всего на планете.

H_2O - это два атома водорода и один - кислорода. Структура молекулы имеет эмпирическую форму, поэтому свойства жидкости такие многообразные, несмотря на простой состав. Каждая из молекул находится в окружении соседей. Они связаны одной кристаллической решеткой.

В молекуле воды - две ковалентные полярные связи $\text{O} - \text{H}$ и две неподелённые электронные пары на атоме кислорода. Структурная формулы воды (рис.8.2).

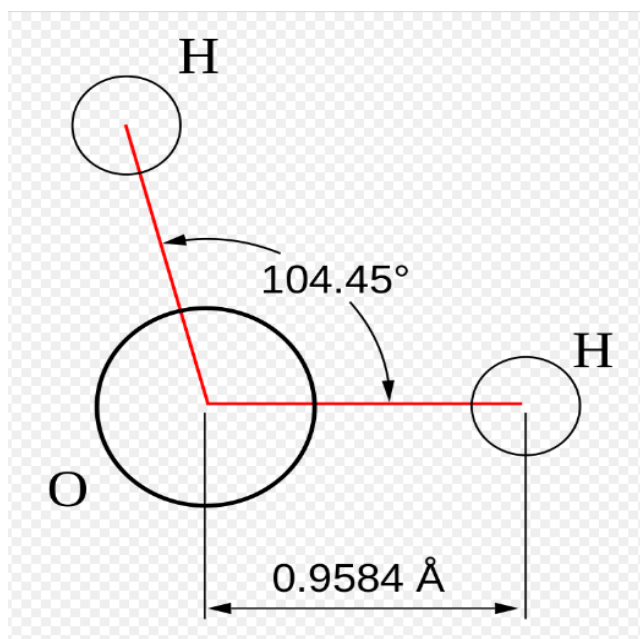
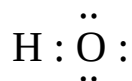
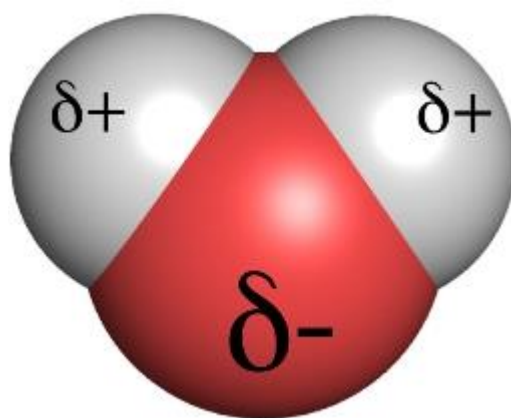


Рис.8.2. Структурная формулы воды

Электронная формула:



Молекула воды имеет угловое строение. Угол между связями составляет $104,5^\circ$. Молекула представляет собой диполь. В ней атом кислорода несёт отрицательный заряд, а атомы водорода - положительный:



Полярность молекул воды часто представляется упрощённо в виде эллипса с двумя полюсами:



Полярность молекулы воды оказывает сильное влияние на её физические и химические свойства.

Выясним структуру термодинамического предшественника воды - льда. Тем самым мы повторим путь всех исследователей воды. Каждый из них, пытаясь понять структуру воды, рано или поздно приходил к необходимости разобраться в структуре льда.

В 1910 г. американский физик П. Бриджмен и немецкий исследователь Г. Тамман обнаружили, что лед может образовывать несколько полиморфных кристаллических модификации. Сейчас

известно 9 модификаций льда, у них различные кристаллические решетки, различные плотности и температуры плавления. Всем нам хорошо знакомым лед называется "льдом I", другие модификации льда существуют при давлениях, превышающих 2000 ат. Например, лед III, образующийся при давлении 2115 ат, тяжелее воды, а лед VI (при давлении около 20 000 ат) плавится при температуре, превышающей 80 °С. В обычных условиях мы можем наблюдать лишь лед I, он и изучен наиболее полно. Ниже речь идет именно о нем.

Каждая молекула воды может образовывать до четырех водородных связей, если вблизи окажется достаточное количество подходящих соседей, причем благодаря свойству кооперативности каждая последующая связь требует для своего образования меньше энергии, поэтому она будет образовываться с большей вероятностью, чем предыдущая (рис. 8.3).

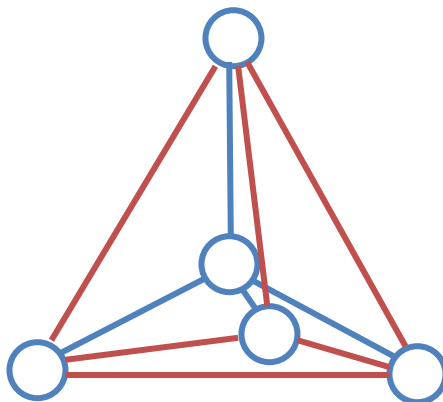


Рис. 8.3. Водородная связь

Во льду все молекулы связаны между собой водородными связями. При этом четыре связи каждой молекулы локально организованы в тетраэдрическую структуру, т.е. четыре близлежа-

щие молекулы располагаются в вершинах трехгранной пирамиды, в центре которой находится пятая молекула воды (рис.8.4).

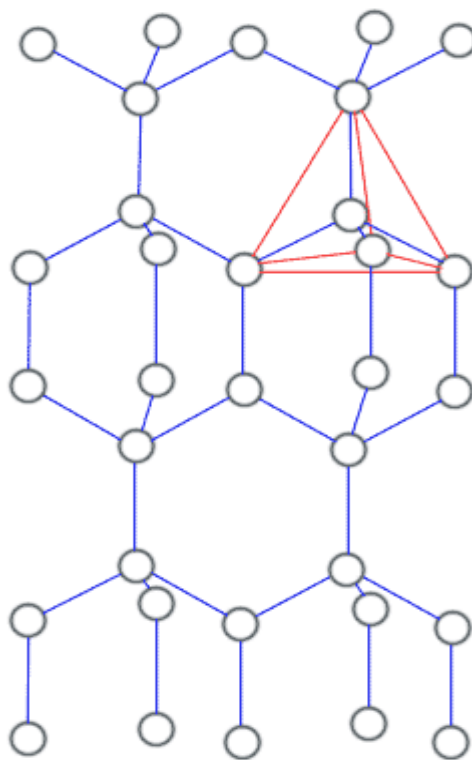


Рис. 8.4. Водородная связь

Таким образом, тетраэдрическая форма отдельной молекулы повторяется в кристаллической структуре льда. Возможно, определенную роль здесь играет то, что угол Н - О - Н молекулы H_2O почти равен идеальному тетраэдрическому углу 109° , а молекулы воды, как мы знаем, объединяются с помощью водородных связей, которые они образуют именно в направлении О- Н. Эти трехгранные пирамиды могут также объединяться в некую сверхструктуру. Во льду такая сложная трехмерная сверхструктура из тетраэдров простирается на весь объем. Начиная с любого атома кислорода, переходя от соседа

к соседу по водородным связям, можно строить бесконечное число различных замкнутых фигур.

Эта связь слабее ковалентной. Но благодаря ей значительно повышаются температуры плавления и кипения веществ (рис.8.5).

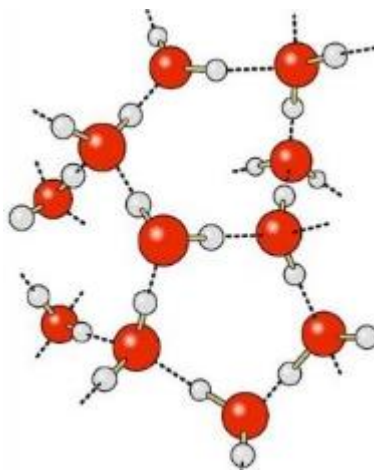


Рис.8.5. Водородная связь

Водородными связями объясняется также способность воды образовывать при замерзании снежинки разной формы (рис.8.6).



Рис.8.6. Образование снежинок

Из всех жидких и твёрдых веществ у воды самая высокая теплоёмкость. Она медленно нагревается и так же медленно остывает.

Благодаря такому свойству вода влияет на климат Земли, сглаживая колебания температуры. Моря и океаны накапливают тепло в тёплое время, а в холодное - его освобождают.

У воды высокие значения теплоты плавления и теплоты парообразования. Поэтому процессы таяния льда и снега, испарения воды происходят постепенно и приводят к медленной смене сезонов года: зима - весна - лето - осень.

Ещё одна особенность воды - высокое поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение обуславливает капиллярные явления, собирает воду в капли, создаёт поверхностную плёнку и позволяет некоторым насекомым перемещаться по ней.

Высокая полярность молекул обуславливает способность воды растворять вещества с ионной или ковалентной полярной связью. Такие вещества часто называют гидрофильными. К ним относятся соли, щёлочи, некоторые кислоты и другие. Неполярные вещества в воде не растворяются. Их называют гидрофобными.

Простота строения позволяет жидкости существовать в нескольких агрегатных состояниях. Ни одно вещество на планете не может находиться в трех агрегатных состояниях. H_2O очень подвижна, она уступает в этом свойстве лишь воздуху.

Очень давно люди поняли неоценимое значение жидкости для всего живого и планеты в целом. Без нее человек не может прожить и недели. Какого же полезное действие от этого самого распространенного на Земле вещества?

Самое главное применение - это наличие в организме, в клетках, где проходят все важнейшие реакции.

Образование водородных связей благоприятно сказывается на живых существах, ведь при изменении температуры жидкость в теле не замерзает.

Ни один промышленный завод не может работать без жидкости.

H₂O - источник жизни и здоровья, она является лекарством.

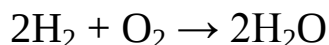
Растения используют ее на всех этапах своего развития и жизни. С ее помощью они производят кислород, такой необходимый для жизни живых существ, газ.

Кроме самых очевидных полезных свойств, их имеется еще очень много.

8.5. Химические основы образования воды

Взаимодействие водорода с кислородом, как это установил еще Генри Кавендиш, приводит к образованию воды. Давайте на этом простом примере поучимся составлять уравнения химических реакций.

Горение водорода формально выражается суммарной реакцией:

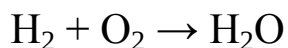


Однако эта суммарная реакция не описывает разветвлённые цепные реакции, протекающие в смесях водорода с кислородом или воздухом. В реакциях участвуют восемь компонентов: H₂, O₂, H, O, OH, HO₂, H₂O, H₂O₂. Подробная кинетическая схема химических реакций между этими молекулами и

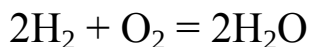
атомами включает более 20 элементарных реакций с участием свободных радикалов в реагирующей смеси. При наличии в системе соединений азота или углерода число компонентов и элементарных реакций существенно увеличивается.

В силу того, что механизм горения водорода является одним из наиболее простых по сравнению с механизмами горения прочих газообразных топлив, таких, например, как синтез - газ или углеводородные топлива, а кинетические схемы горения углеводородных топлив включают в себя все компоненты и элементарные реакции из механизма горения водорода, он изучается чрезвычайно интенсивно многими группами исследователей. Однако, несмотря на более чем столетнюю историю исследований, этот механизм до сих пор изучен не полностью.

Что получается из водорода и кислорода, мы уже знаем:



Теперь учтем, что атомы химических элементов в химических реакциях не исчезают и не появляются из ничего, не превращаются друг в друга, а соединяются в новых комбинациях, образуя новые молекулы. Значит, в уравнении химической реакции атомов каждого элемента должно быть одинаковое количество до реакции (слева от знака равенства) и после окончания реакции (справа от знака равенства), вот так:

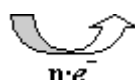
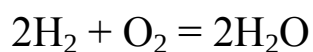


Это и есть уравнение реакции - условная запись протекающей химической реакции с помощью формул веществ и коэффициентов.

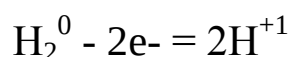
Это значит, что в приведенной реакции два моля водорода должны прореагировать с одним молем кислорода, и в результате получится два моля воды.

Взаимодействие водорода с кислородом - совсем не простой процесс. Он приводит к изменению степеней окисления этих элементов. Чтобы подбирать коэффициенты в таких уравнениях, обычно пользуются методом «электронного баланса».

Когда из водорода и кислорода образуется вода, то это значит, что водород поменял свою степень окисления от 0 до +1, а кислород - от 0 до -2. При этом от атомов водорода к атомам кислорода перешло несколько (n) электронов:

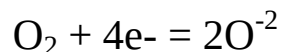


Водород, отдающий электроны, служит здесь восстановителем, а кислород, принимающий электроны - окислителем. Посмотрим теперь, как выглядят процессы отдачи и приема электронов по отдельности. Водород, встретившись с «приобретающим» - кислородом, теряет все свое достояние - два электрона, и его степень окисления становится равной +1:



Получилось уравнение полуреакции окисления водорода.

А окислитель - кислород O_2 , отняв последние электроны у атома водорода, приобретает новой степенью окисления - 2:

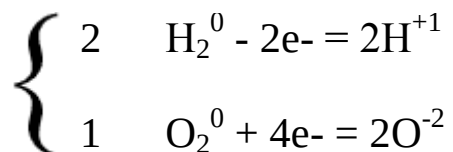


Это уравнение полуреакции восстановления кислорода.

Остается добавить, что и «окислитель», и его «восстановитель» потеряли свою химическую индивидуальность и из простых веществ - газов с двухатомными молекулами H_2 и O_2 превратились в составные части нового химического вещества - воды H_2O .

Дальше будем рассуждать следующим образом: сколько электронов отдал восстановитель бандиту- окислителю, столько тот и получил. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

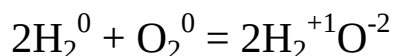
Значит, надо уравнивать число электронов в первой и второй полуреакциях. В химии принята такая условная форма записи уравнений полуреакций:



Здесь числа 2 и 1 слева от фигурной скобки - это множители, которые помогут обеспечить равенство числа отданных и принятых электронов. Учтем, что в уравнениях полуреакций отдано 2 электрона, а принято 4. Чтобы уравнивать число принятых и отданных электронов, находят наименьшее общее кратное и дополнительные множители. В нашем случае наименьшее общее кратное равно 4.

Дополнительные множители будут для водорода равны 2 ($4 : 2 = 2$), а для кислорода - 1 ($4 : 4 = 1$)

Полученные множители и будут служить коэффициентами будущего уравнения реакции:



8.6. Физико- химические свойства воды

Физические свойства воды. Вода - прозрачная жидкость (н.у.). Дипольный момент - 1,84 Д (за счет сильного различия электроотрицательностей кислорода и водорода). Вода обладает самым высоким значением удельной теплоемкости среди всех веществ в жидком и твердом агрегатном состояниях.

Благодаря водородным связям между молекулами вода обладает рядом уникальных свойств. Плотность льда на 9% меньше, чем у воды - $0,917 \text{ г/см}^3$, что обусловлено его “рыхлой” кристаллической структурой, стабилизированной водородными связями. Это свойство льда предохраняет водоемы от промерзания. Теплота плавления льда 6 кДж/моль, теплота испарения воды 44 кДж/моль. В талой воде частично сохраняются фрагменты структуры льда. У жидкой воды зависимость теплоемкости от температуры имеет минимум при 37°C , что соответствует температуре человеческого тела. Это способствует наиболее эффективному протеканию биохимических реакций в организме человека.

Плотность жидкой воды максимальна при 4°C и равна 1 г/см^3 (1000 г/дм^3). В отличие от других веществ твёрдая вода (лёд) легче

жидкой. Плотность льда при 0°C составляет $0,92 \text{ г/см}^3$. Поэтому айсберги плавают по поверхности океанов, а пресноводные водоёмы зимой не промерзают до дна, и обитающие в них организмы выживают во время сильных морозов.

При нормальном атмосферном давлении (760 мм рт. ст., 101 325 Па) при температуре в 0°C вода переходит в твёрдое состояние и кипит (превращается в водяной пар) при температуре 100°C (значения 0°C и 100°C были выбраны как соответствующие температурам таяния льда и кипения воды при создании температурной шкалы «по Цельсию»). Это аномально высокие значения для вещества с такой низкой молекулярной массой.

При снижении давления температура таяния (плавления) льда медленно растёт, а температура кипения воды - падает. При давлении в 611,73 Па (около 0,006 атм) температура кипения и плавления совпадает и становится равной $0,01^{\circ}\text{C}$. Такие давление и температура называются тройной точкой воды. При более низком давлении вода не может находиться в жидком состоянии, и лёд превращается непосредственно в пар. Температура возгонки (сублимации) льда падает со снижением давления. При высоком давлении существуют модификации льда с температурами плавления выше комнатной.

С ростом давления температура кипения воды растёт (табл.8.1).

Таблица 8.1

Изменения температуры кипения воды в зависимости от
давления

Давление, атм.	Температура кипения ($T_{\text{кип}}$), °C
0,987(10^5 Па - нормальные условия)	99,63
1	100
2	120
6	158
218,5	374,1

При росте давления плотность насыщенного водяного пара в точке кипения тоже растёт, а жидкой воды - падает. При температуре 374°C (647 К) и давлении 22,064 МПа (218 атм) вода проходит критическую точку. В этой точке плотность и другие свойства жидкой и газообразной воды совпадают. При более высоком давлении и/или температуре исчезает разница между жидкой водой и водяным паром. Такое агрегатное состояние называют «сверхкритическая жидкость» (рис.8.6).

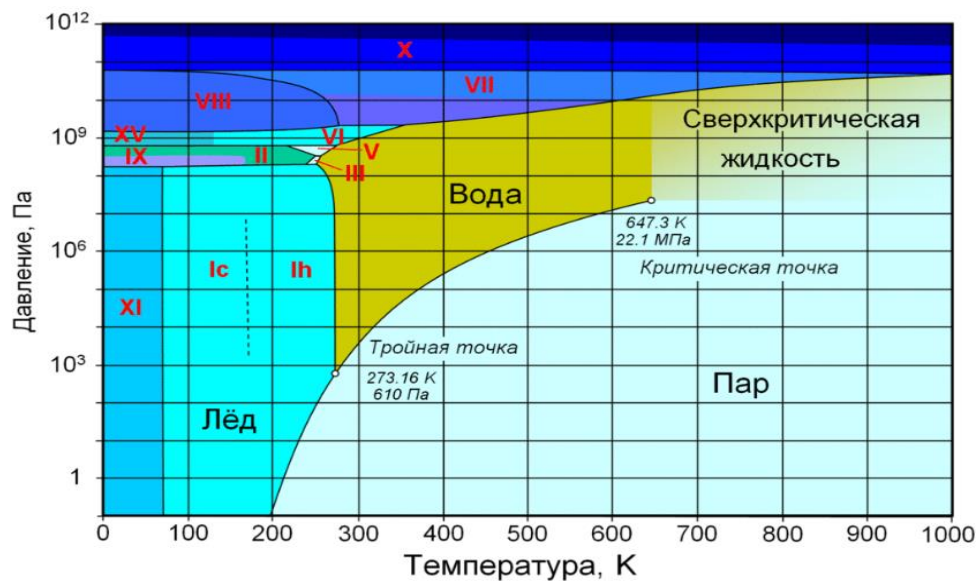


Рис. 8.6. Фазовая диаграмма воды: по вертикальной оси - давление в Па, по горизонтальной - температура в Кельвинах. Отмечены критическая (647,3К; 22,1 МПа) и тройная (273,16 К; 610 Па) точки. Римскими цифрами отмечены различные структурные модификации льда.

Вода может находиться в метастабильных состояниях - пересыщенный пар, перегретая жидкость, переохлажденная жидкость. Эти состояния могут существовать длительное время, однако они неустойчивы и при соприкосновении с более устойчивой фазой происходит переход. Например, можно получить переохлаждённую жидкость, охладив чистую воду в чистом сосуде ниже 0°C, однако при появлении центра кристаллизации жидкая вода быстро превращается в лёд.

Удельная теплота плавления воды - 333,25 кДж/кг (°C), парообразования - 2250 кДж/кг. Вода способна растворять полярные вещества. Вода обладает высоким поверхностным натяжением и отрицательным электрическим потенциалом поверхности.

H₂O и ее свойства зависят от многих ключевых факторов. Основные из них:

Кристаллическая решетка. Строение воды, а точнее ее кристаллической решетки, обусловлено агрегатным состоянием. Она имеет рыхлое, но очень прочное строение. Снежинки показывают решетку в твердом состоянии, а вот в привычном - жидком, у воды нет четкости в строении кристаллов, они подвижны и изменчивы.

Строение молекулы - шар. Но влияние земного притяжения заставляет воду принимать форму сосуда, в котором находится. В космосе она будет геометрически правильной формы.

Реагирует вода с другими веществами, в том числе с теми, кто обладает неразделенными электронными парами, среди них спирт и аммиак.

Обладает высокой теплоемкостью и теплопроводностью, быстро нагревается и долго не остывает.

Известно, что температура кипения - 100 градусов Цельсия. В жидкости появляются кристаллы при понижении до +4 градусов, а вот лед образуется при еще большем снижении. Температура кипения зависит от давления, в которое поместить H_2O . Есть эксперимент, при котором температура химического соединения достигает 300 градусов, при этом жидкость не кипит, а плавит свинец.

Еще одним важным свойством является поверхностное натяжение. Формула воды позволяет ему быть очень прочным. Ученые выяснили, чтобы разорвать его потребуется сила с массой больше 100 тонн.

H_2O , очищенная от примесей (дистиллированная), не может проводить ток. Это свойство оксида водорода появляется лишь при наличии растворенных в нем солей.

Лед - это уникальное состояние, которое свойственно оксиду водорода. Он образует рыхлые связи, которые легко деформируются. Кроме того, расстояние между частицами значительно увеличивается, делая плотность льда намного ниже жидкости. Это позволяет водоемам не промерзать полностью в зимний период, сохраняя жизнь под слоем льда. Ледники - большой запас пресной воды.

У H_2O есть уникальное состояние, которое называется явлением тройной точки. Это когда она находится сразу в трех своих состояниях. Возможно это условие, лишь при температуре 0,01 градус и давлении 610 Па.

Химические свойства воды. Разделяют воду по жесткости, от мягкой и средней - до жесткой. Этот показатель зависит от содержания солей магния и калия в растворе. Есть также такие металлы, которые находятся в жидкости постоянно, а от некоторых можно избавиться кипячением.

Окисление и восстановление. H_2O влияет на процессы, изучаемые в химии, происходящие с другими веществами: одни она растворяет, с другими вступает в реакцию. Исход любого эксперимента зависит от правильного выбора условий, при которых он проходит.

Влияние на биохимические процессы. Вода основная часть любой клетки, в ней как в среде, происходят все реакции в организме.

В жидком состоянии впитывает в себя газы, которые неактивны. Их молекулы располагаются между молекулами H_2O внутри полостей. Так образуются клатраты.

При помощи оксида водорода образуются новые вещества, которые не связаны с окислительно - восстановительным процессом. Речь идет о щелочах, кислотах и основаниях.

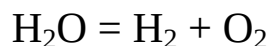
Еще одна характеристика воды - это способность образовывать кристаллогидраты. Оксид водорода при этом остается в неизменном виде. Среди обычных гидратов можно выделить медный купорос.

Если через соединение пропустить электрический ток, то можно разложить молекулу на газы.

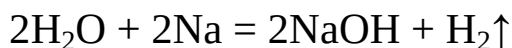
Вода - наиболее распространенный растворитель. В растворе воды существует равновесие, поэтому воду называют амфолитом:



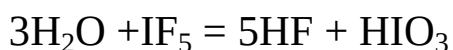
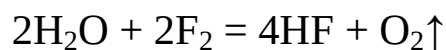
Под действием электрического тока вода разлагается на водород и кислород:



При комнатной температуре вода растворяет активные металлы с образованием щелочей, при этом также происходит выделение водорода:



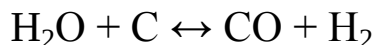
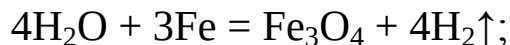
Вода способна взаимодействовать с фтором и межгалогенными соединениями, причем во втором случае реакция протекает при пониженных температурах:



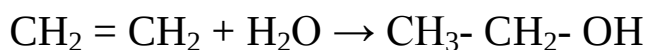
Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу при растворении в воде:



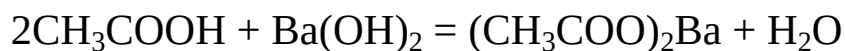
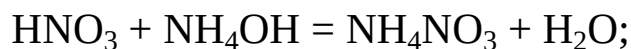
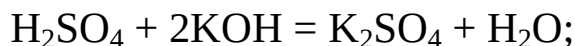
Вода способна растворять некоторые вещества металлы и неметаллы при нагревании:



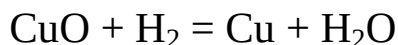
Вода, в присутствии серной кислоты, вступает в реакции взаимодействия (гидратации) с непредельными углеводородами - алкенами с образованием предельных одноатомных спиртов:



Получение воды. Воду получают по реакции нейтрализации, т.е. реакции взаимодействия между кислотами и щелочами:



Один из способов получения воды - восстановление металлов водородом из их оксидов:



8.7. Понятия о водных растворах

Вода - универсальный растворитель. В воде растворяются твёрдые, жидкие и газообразные вещества, образуя водные растворы.

Если одним из компонентов раствора является вода, то:

- такие растворы называются водными растворами;
- вода в них является растворителем;
- другой компонент раствора называется растворённым веществом.

Таким образом, компонентами водных растворов являются растворитель (вода) и растворённые в ней вещества.

При растворении многих веществ в воде происходит не только физическое явление, т. е. механическое перемешивание, но и химические превращения, т. е. образование гидратов.

Растворы - однородные системы, состоящие из молекул растворителя и частиц растворённого вещества, между которыми происходят физические и химические взаимодействия.

Сторонники физической теории растворов, которую развивали Вант-Гофф, Аррениус и Оствальд, считали, что процесс растворения является результатом диффузии, т. е. проникновения растворённого вещества в промежутки между молекулами воды.

В противоположность представлениям физической теории растворов Д. И. Менделеев и сторонники химической теории растворов доказывали, что растворение является результатом химического взаимодействия растворённого вещества с молекулами воды. В результате химического взаимодействия растворённого вещества с водой образуются соединения - гидраты.

Признаки физических явлений:

диффузия: переход многих «качеств» растворённого вещества в раствор.

При растворении сахара весь раствор становится сладким.
При растворении многих окрашенных веществ раствор приобретает их окраску.

Признаки химических явлений:

1. выделение и поглощение теплоты при растворении различных веществ.

При растворении в воде концентрированной серной кислоты выделяется большое количество теплоты.

2. Изменение окраски некоторых веществ при растворении.

Безводный сульфат меди(II) белый, а в водном растворе он голубой.

В настоящее время принята теория, которая объединяет обе точки зрения, - физико - химическая теория растворов.

Способность веществ растворяться в каком - либо растворителе называется растворимостью.

Из жизненного опыта вам известно, что растворимость веществ не безгранична.

По степени растворимости вещества можно разделить на:

- *практически нерастворимые* (хлорид серебра - 0,0015 г/л);
- *малорастворимые* (гипс - 2 г/л);
- *хорошо растворимые* (сахар - 2000 г/л).

Растворимость кислот, оснований и солей можно определить, пользуясь таблицей растворимости на форзаце учебника химии.

Растворимость большинства твёрдых веществ (за исключением немногих, например, гипса, извести) с повышением температуры возрастает.

Коэффициент растворимости - это отношение массы вещества, образующего насыщенный при данной температуре раствор, к объёму растворителя.

Растворимость зависит от природы растворителя и растворяемого вещества, их агрегатного состояния, температуры и давления (для газов).

Давление практически не оказывает влияния на растворимость твёрдых веществ и жидкостей.

Растворимость газов бывает различна. Некоторые газы (водород, инертные газы) малорастворимы в воде. Другие газы (аммиак, хлороводород) хорошо растворимы.

Растворимость газов возрастает при понижении температуры и повышении давления.

Основное влияние на растворение жидкостей оказывает природа растворённого вещества и растворителя.

Со времён алхимии известно «золотое правило» — подобное растворяется в подобном. Так, в полярных растворителях (вода и др.) хорошо растворяются вещества с ионной и ковалентной полярной связями (кислоты, соли, щёлочи). В неполярных растворителях, как правило, растворяются вещества с неполярной связью (водород, сера, углерод и др.).

Пример: бензин плохо растворяется в воде, но хорошо - в органических растворителях.

Если растворять в воде хлорид калия, то при комнатной температуре (20 °C) может раствориться только 34,4 г соли в 100 г воды; сколько бы ни перемешивали раствор с остатком нерастворившейся соли, больше соли не растворится — раствор будет насыщен этой солью при данной температуре.

Насыщенным называют такой раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется.

Если же при этой температуре в 100 г воды растворить хлорида калия меньше, чем 34,4 г, то раствор будет ненасыщенным. *Ненасыщенным называют такой раствор*, в котором при данной температуре находится меньше растворяемого вещества, чем в его насыщенном растворе.

При охлаждении насыщенного раствора возникает избыток растворённого вещества; если оно не выпадет в осадок, то образуется пересыщенный раствор.

Пересыщенным называют такой раствор, в котором при данной температуре находится в растворённом состоянии больше вещества, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях.

Из некоторых веществ сравнительно легко получить пересыщенные растворы. К ним относятся, например, кристаллогидраты - глауберова соль и медный купорос.

Пересыщенные растворы готовят так. Приготавливают насыщенный раствор соли при высокой температуре, например, при температуре кипения. Избыток соли отфильтровывают, накрывают

колбу с горячим фильтратом ватой и осторожно, избегая сотрясений, медленно охлаждают при комнатной температуре. Приготовленный таким образом раствор, предохраняемый от толчков и попадания пыли, может храниться довольно долго. Но стоит только в такой пересыщенный раствор внести стеклянную палочку, на кончике которой имеется несколько крупинок этой соли, как немедленно начнётся её кристаллизация из раствора.

8.8. Растворы и дисперсные системы, их виды

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной (ДС)** (диспергировать - значит измельчать).

Дисперсные системы образования из двух или большего числа фаз (тел) с сильно развитой поверхностью раздела между ними. В дисперсных системах по крайней мере одна из фаз - дисперсная фаза - распределена в виде мелких частиц (кристалликов, нитей, плёнок или пластинок, капель, пузырьков) в другой, сплошной, фазе - дисперсионной среде. Дисперсные системы по основной характеристике - размерам частиц или (что, то же самое) дисперсности (определяемой отношением общей площади межфазной поверхности к объёму дисперсной фазы) - делятся на грубо (низко) дисперсные и тонко (высоко) дисперсные, или Коллоидные системы (коллоиды). В грубодисперсных системах частицы имеют размер от 10^{-4} см и выше, в коллоидных - от 10^{-4} - 10^{-5} до 10^{-7} см. По агрегатному состоянию дисперсионной среды различают

газодисперсные системы - аэрозоли (туманы, дымы), пыль; жидкодисперсные - золи, суспензии, эмульсии, пены; твёрдодисперсные - стеклообразные или кристаллические тела с включениями мельчайших твёрдых частиц, капель жидкости или пузырьков газа (см. табл. 8.2).

Таблица 8.2.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газовая	Жидкая	Твёрдая
Газовая	Дисперсные системы не образуются	Туманы	Дымы, пыль
Жидкая	Пены	Эмульсии, Золи (коллоидные растворы)*	Суспензии
Твёрдая	Аэрогели (пористые тела)	Жидкие включения в твёрдых телах	Твёрдые золи (рубиновое стекло)

*Предельно высокодисперсные системы (золи) иногда трудно классифицировать по агрегатному состоянию дисперсной фазы.

Пыль, суспензии, лиофобные эмульсии - грубодисперсные системы; как правило (при наличии разности плотностей), они седиментационно неустойчивы, т. е. их частицы оседают под действием силы тяжести или всплывают. Золи - типичные высокодисперсные коллоидные системы, частицы дисперсной фазы которых (мицеллы (новолат. *micella*, уменьшительное от лат. *mīsa* - крошка, крупинка) отдельная частица дисперсной фазы золя, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой.) участвуют в броуновском движении (Броуновское движение - правильное брауновское движение, беспорядочное движение малых

(размерами в нескольких мкм и менее) частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды.) и потому седиментационно устойчивы. Жидкие и твёрдые пены, состоящие из газовых ячеек-пузырьков, разделённых тонкими прослойками непрерывной фазы, представляют особую группу структурированных ячеистых систем (см. ниже). По интенсивности молекулярного взаимодействия фаз различают лиофильные и лиофобные. Дисперсные системы в лиофильных системах молекулярное взаимодействие между фазами достаточно велико и удельная свободная поверхностная энергия (Поверхностное натяжение) на межфазной границе очень мала. Леофильные системы образуются самопроизвольно (спонтанно) и имеют предельно высокую дисперсность. В лиофобных системах взаимодействие между молекулами различных фаз значительно слабее, чем в случае лиофильных систем; межфазное поверхностное натяжение велико, вследствие чего система проявляет тенденцию к самопроизвольному укрупнению частиц дисперсной фазы (коагуляция и коалесценция (*от лат. coalesce - срастаюсь, соединяюсь*) слияние капель или пузырей при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого - либо тела). Обязательное условие существования лиофобных дисперсных систем - наличие стабилизаторов, веществ, которые адсорбируются на поверхности раздела фаз и образуют защитные слои, препятствующие сближению частиц дисперсной фазы. Дисперсные

системы могут быть бесструктурными (свободнодисперсными) и структурированными (связнодисперсными). Структурированные дисперсные системы пронизаны сеткой - каркасом из соединённых между собой частиц (капель, пузырьков) дисперсной фазы, вследствие чего обладают некоторыми механическими свойствами твёрдых тел. Характерная особенность дисперсных систем - высокая свободная энергия как следствие сильно развитой межфазной поверхности; поэтому дисперсные системы обычно (кроме лиофильных дисперсных систем) термодинамически неустойчивы. Они обладают повышенной адсорбционной способностью, химической, а иногда и биологической активностью. Дисперсные системы - основной объект изучения коллоидной химии. Дисперсные системы широко распространены в природе, технике и быту. Примерами дисперсной системы могут служить горные породы, грунты, почвы, дымы, облака, атмосферные осадки, растительные и животные ткани; строительные материалы, краски, моющие средства, волокнистые изделия, важнейшие пищевые продукты и многие др.

Основные характеристики растворов и других дисперсных систем. В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды различают девять типов дисперсных систем (ДС) (газ - жидкость; газ - газ; жидкость - жидкость и т. д.). Наибольшее значение для химии имеют ДС, в которых средой является жидкость.

Свойства ДС (их устойчивость) сильно зависят от размеров распределённых частиц.

Взвеси - размер частиц 10^{-4} - 10^{-5} см (**грубодисперсные системы**). Взвеси - очень непрочные, гетерогенные системы, а распределенное вещество самопроизвольно выпадает в осадок или поднимается вверх. Это грубодисперсные системы, которые обычно бывают в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях; например, взвесь глины в воде) либо в виде эмульсий (жидкие частицы вещества в жидкой среде при сохранении гетерогенности; например: масляные эмульсии в воде, молоко).

Коллоидные растворы - размер частиц 10^{-5} - 10^{-7} см. Примером коллоидных ДС служат растворы клея и желатины. Коллоидные растворы можно отличить от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля).

Истинные растворы - размер частиц 10^{-7} - 10^{-8} см, т. е. диспергирование на атомно - молекулярном уровне. Во многих случаях (кроме пересыщенных растворов) - это гомогенные, устойчивые ДС, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии. Примеры истинных растворов - водные растворы многих солей, кислот, оснований, спиртов; морская вода и др.

В химии наибольшее практическое значение имеют равновесные истинные растворы. Это однофазные многокомпонентные системы, состав которых можно изменять в широких пределах без изменения однородности. Они устойчивы, их разделение возможно только путем

испарения, кристаллизации или с помощью химической реакции; в их объеме свет не рассеивается (они оптически пусты).

Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято считать растворителем; если агрегатные состояния одинаковы, то растворителем обычно называют вещество, которое находится в большем количестве.

Растворы классифицируются по различным признакам: по агрегатному состоянию - твердые (многочисленные сплавы), жидкие (морская вода), газообразные (воздух - раствор O_2 , паров воды и благородных газов в азоте); по электролитической диссоциации растворённого вещества (электролиты и неэлектролиты); по составу растворителя (водные, аммиачные, бензольные и др.); по отношению к равновесию «раствор - растворимое вещество» (насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные); по концентрации (разбавленные и концентрированные).

В создании современной физико - химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, К. П. Мищенко и др. Еще в конце XIX в. растворы считались физическими смесями двух или нескольких веществ, в которых отсутствовало какое - либо взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Химические явления при образовании растворов впервые были изучены в работах Д. И. Менделеева.

На основе экспериментальных фактов он выдвинул предположение о существовании в растворах определенных химических соединений растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватов или гидратов - в случае, если растворитель - вода).

Явление гидратации (образование гидратов) можно наблюдать, не пользуясь специальными приборами. Так, безводный сульфат меди - белое вещество - при растворении в воде образует голубой раствор. Окраска обусловлена гидратированными ионами $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Иногда связи между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя настолько прочные, что при испарении избытка растворителя образуются соответствующие кристаллосольваты (кристаллогидраты), которые, как это доказано различными способами, являются твердыми сольвокомплексами (аквакомплексами) - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

Раствором называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах к непрерывному изменению состава. При этом некоторые свойства раствора изменяются, причем изменения зависят не от природы растворенного вещества, а от концентрации растворенного вещества независимо от его химического строения. Это свидетельствует, что растворенное вещество не реагирует с растворителем. Такие свойства раствора носят название коллигативных (слово «коллигативный»

(«collig» - коллеги) означает «связанный друг с другом») и зависят от числа растворенных частиц. К ним относят:

- 1) понижение давления пара;
- 2) повышение температуры кипения - эбулиоскопия;
- 3) понижение температуры замерзания - криоскопия;
- 4) осмос.

Основным из них является понижения давления насыщенного пара, а три остальные свойства вытекают из него как следствия.

Так как коллигативные свойства растворов зависят от числа растворенных частиц, то это позволяет определять с их помощью молярные массы веществ, наиболее точным из которых является криоскопический метод. Криоскопическим методом называется метод определения молярной массы вещества по понижению температуры замерзания его разбавленного раствора по отношению к чистому растворителю.

Криоскопический метод применяется для определения ряда физико- химических констант растворенного вещества, а также для изучения свойств растворов и биологических жидкостей (кровь, желудочный сок, спинномозговая жидкость, моча и др.).

Для растворов неэлектролитов методом криоскопии можно определить молярную массу растворенного вещества, для растворов электролитов и биологических жидкостей - осмотическую концентрацию и осмотическое давление, для разбавленных растворов

электролитов - степень диссоциации, а следовательно, и константу диссоциации растворенного вещества.

8.9. Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. В химии используется несколько различных способов выражения концентрации.

Кратко рассмотрим наиболее часто употребляемые. **Массовая доля (процентная концентрация) (ω)** - отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р}} \cdot \rho$$

где V - объем раствора (мл); ρ - плотность раствора (г/мл).

Например, имеется раствор какого-либо вещества с массовой долей 5 %. Это значит, что 5 % от общей массы раствора приходится на растворенное вещество и 95 % - на растворитель. Массовая доля вещества составляет 0,05.

Пример. В 450 г воде растворили 50 г вещества. Найти массовую долю вещества в растворе.

Решение. Общая масса раствора составляет 500 г (450+50 по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\% = \frac{50}{500} \cdot 100 = 10\%$$

Мольная доля (χ) - отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов:

$$\chi_1 = \frac{n_1}{\sum n_i} ; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots +$$

Она также может быть выражена в процентах.

χ_i - безразмерные величины, для которых $\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1$.

Мольную долю растворенного вещества в растворе с известной массовой долей легко определить:

$$\chi_1 = \frac{w_1}{M_1} \left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{100-w_1}{M_2} \right), \text{ где } (100 - w_1) - \text{массовая доля воды.}$$

Например, для 8% - го раствора Na_2SO_4 ($M=142$ г/моль):

$$\chi_1 = \frac{8}{142} \left(\frac{8}{142} + \frac{92}{18} \right) = \frac{0,056}{0,056+5,050} = 0,011 = 1,1\%$$

Молярная концентрация, или молярность (C_m , или M) - число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л).

Равна отношению количества вещества к объему раствора:

$$C_m = \frac{n}{V} .$$

Выражается в моль/л.

Пример. Сколько граммов КОН содержится в 500 мл 5 М раствора?

Решение. 5 М раствор - это 5 моль КОН в 1 л раствора. $M_{\text{КОН}} = 56$ г/моль.

Составляем пропорцию:

1 л раствора - 5,56 г вещества

0,5 л - x г

$$x = 0,5 \cdot 5,56 = 140 \text{ г КОН.}$$

Молярная концентрация эквивалента, или нормальность ($C_{\text{ЭК}}$, или N), - количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л).

Титр (T)- масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл):

$$T = \frac{m}{V}$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_{\text{ЭК}} M_{\text{ЭК}}}{1000}.$$

Моляльная концентрация, или моляльность (C_m), - количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

Пример. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3Н раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Поскольку, согласно закону эквивалентов, вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно использовать следующее равенство:

$$C_{\text{Н1}} \cdot V_1 = C_{\text{Н2}} \cdot V_2 \text{ (где } C_{\text{Н1}} \text{ и } C_{\text{Н2}} \text{ - молярные эквивалентные концентрации растворов, а } V_1 \text{ и } V_2 \text{ - объемы).}$$

$$\text{Следовательно, } C_{\text{Н к-ты}} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14; \text{ отсюда } C_{\text{Н к-ты}} = (0,3 \cdot 0,14)/42 = 0,1 \text{ Н.}$$

Поскольку $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$, т. е. 0,5 моль, то молярность (C_M) кислоты составляет $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Какие способы выражения концентрации раствора вам известны?
2. Что означает запись: 5%- ный раствор поваренной соли?
3. Что показывает молярность раствора?
4. Из раствора соли ($\omega = 16 \%$) массой 640 г выпарили воду массой 160 г и при этом из раствора выпал осадок массой 8 г. Вычислите содержание соли в растворе в массовых долях.
5. Какую массу раствора серной кислоты с массовой долей 50 % следует добавить к 150 см^3 воды для получения раствора серной кислоты с массовой долей 20 %?
6. Рассчитайте массу раствора КОН с массовой долей 7,9 %, в котором нужно растворить K_2O массой 47 г для получения раствора КОН с массовой долей 21,0 %.
7. Рассчитайте объемы раствора серной кислоты с массовой долей 93,5 % ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$) и воды, необходимые для приготовления 100 см^3 раствора серной кислоты с массовой долей 15 % ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$).
8. Как концентрация раствора влияет на температуру кипения и температуру замерзания?
9. Что показывают криоскопическая и эбуллиоскопическая константы?
10. Вычислите температуру кипения 10% - ного раствора глюкозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).
11. Вычислите температуру замерзания 15% - ного раствора сахарозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).
12. Определите осмотическое давление 0,05М раствора сахарозы при 25°C .

9- тема. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Свойства электролитов. Ионообменные реакции

План:

1. Теория электролитической диссоциации
2. Сильные и слабые электролиты
3. Степень электролитической диссоциации. Константа диссоциации
4. Закон разбавления

Опорные слова и выражения: Электролиты и неэлектролиты, электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты, теория электролитической диссоциации, гидратная теория Д. И. Менделеева, гидраты, сольваты, сольватация, гидратация, кристаллогидраты, диссоциация кислот, оснований и солей, сольватация, степень диссоциации, константа электролитической диссоциации,

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называют электролитами.

Растворы сахара, спирта, глюкозы и некоторых других веществ не проводят электрический ток.

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называют неэлектролитами.

Почему же растворы электролитов проводят электрический ток?

Шведский учёный Сванте Аррениус, изучая электропроводность растворов различных веществ, пришёл в 1877 г. к выводу,

что причиной электропроводности является наличие в растворе ионов, которые образуются при растворении электролита в воде.

Процесс распада электролита на ионы называют электролитической диссоциацией.

С. Аррениус, который придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействия электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы

Теория электролитической диссоциации (ТЭД) была предложена шведским ученым Сванте Аррениусом в 1887 г. Позднее ТЭД развивалась и совершенствовалась. В отличие от него русские химики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский применили к объяснению электролитической диссоциации химическую теорию Д. И. Менделеева и доказали, что при растворении электролита происходит химическое взаимодействие растворённого вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. Они считали, что в растворах находятся не свободные, а гидратированные ионы, «одетые в шубку» из молекул воды.

Сформулируем основные положения теории электролитической диссоциации.

1. Электролиты в растворах самопроизвольно распадаются на ионы под действием молекул растворителя. Такой процесс называется - **электролитической диссоциацией**. Диссоциация также может

происходить при плавлении твердых электролитов (термическая диссоциация электролитов).

2. Ионы отличаются от атомов по составу и по свойствам. В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии. Ионы в гидратированном состоянии отличаются по свойствам от ионов в газообразном состоянии вещества.

3. В растворах или расплавах электролитов ионы движутся хаотично, но при пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока, ионы приобретают направленное движение: катионы перемещаются к катоду, анионы - к аноду. Раствор или расплав электролита является проводником с ионной проводимостью - проводником II рода.

Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, гидратация). Именно гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.

Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью, так как они уже состоят из готовых ионов.

При их растворении диполи воды ориентируются противоположно заряженными концами вокруг положительных и отрицательных ионов электролита.

Между ионами электролита и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате химическая связь между ионами ослабевает, и происходит переход ионов из кристалла в раствор.

Последовательность процессов, происходящих при диссоциации веществ с ионной связью (солей и щелочей), будет такой:

- 1) ориентация молекул - диполей воды около ионов кристалла;
- 2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с противоположно заряженными ионами поверхностного слоя кристалла;
- 3) диссоциация (распад) кристалла электролита на гидратированные ионы.

Упрощённо происходящие процессы можно отразить с помощью следующего уравнения:



Аналогично диссоциируют и электролиты, в молекулах которых - ковалентная полярная связь (например, молекулы хлороводорода HCl), только в этом случае под влиянием диполей воды происходит превращение ковалентной полярной связи в ионную, и последовательность процессов, происходящих при этом, будет такая:

- 1) ориентация молекул воды вокруг полюсов молекулы электролита;
- 2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с молекулами электролита;
- 3) ионизация молекул электролита (превращение ковалентной полярной связи в ионную);
- 4) диссоциация (распад) молекул электролита на гидратированные ионы.

Уравнение диссоциации соляной кислоты:



Теория «гидратации» Д.И. Менделеева. Кристаллогидраты

Растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, вследствие чего только что приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения жидкость.

Некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде едкого натра, поташа, безводной сернокислой меди происходит заметное повышение температуры.

Выделяется тепло также при растворении некоторых жидкостей и всех газов.

Количество тепла, поглощающегося (или выделяющегося) при растворении одного моля вещества, называется теплотой растворения этого вещества.

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении поглощается тепло, и положительное - в случае выделения тепла.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всей массе растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому само по себе растворение должно было бы сопровождаться поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается

обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, применяя различные методы исследования, удалось показать, что при растворении многих веществ молекулы их связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения, так называемые с о л ь в а т ы (от латинского *solvere* - растворять). В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами, а самый процесс их образования - гидратацией.

Образование сольватов обуславливается полярностью молекул растворяемого вещества, благодаря которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя. Понятно, что сольваты будут тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. А так как из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то практически приходится иметь дело главным образом с гидратами.

Предположение о существовании в водных растворах гидратов было высказано и обосновано в 80-х годах прошлого столетия Менделеевым, который считал, что процесс растворения является не только физическим, как в то время принималось, но и химическим процессом; что вещества, растворяющиеся в воде, могут образовывать

с нею фразличные соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение теплот растворения. «Если бы растворение состояло в одном изменении физического состояния, то при газах развивалось бы, а при растворении твердых тел поглощалось бы столько тепла, сколько отвечает перемене состояния, в действительности же при растворении газа всегда отделяется большее количество тепла, а для твердых тел поглощается менее тепла, что зависит от того, что при нем совершается акт химического соединения, сопровождающийся отделением теплоты»

Подтверждением химизма процесса растворения является также тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду, причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. «Это, - писал Менделеев, - дает повод думать, что и в самых растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде».

Действительно, изучая зависимость удельных весов растворов серной кислоты от ее концентрации, Менделеев обнаружил на кривых, выражающих эту зависимость, ряд перегибов, указывающих на существование в растворе определенных соединений серной кислоты с водой. Аналогичные данные были им получены для растворов хлористого кальция и некоторых других веществ.

Однако позднейшие исследования в этой области полностью подтвердили предположения Менделеева о существовании гидратов в растворах, и его гидратная, или «химическая», теория растворов,, расширенная и согласованная с «физической» теорией Вант-Гоффа и Аррениуса, вошла в науку как составная часть общего учения о растворах.

Гидраты - довольно неустойчивые соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название кристаллогидратов, а содержащаяся в них вода- кристаллизационной воды. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

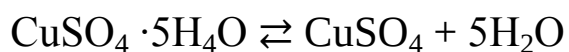
Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сернокислой меди (медный купорос), содержащий на одну граммолекулу CuSO_4 пять граммолекул воды, изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кристаллогидрат сернокислого натрия (глауберова соль) — формулой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в отдельных кристаллогидратах весьма различна. Многие из них

теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, например», прозрачные кристаллы» обыкновенной «бельевой» соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), если оставить их лежать на воздухе, очень легко «выветриваются», т. е., теряя воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Чтобы выяснить, от чего зависит потеря воды кристаллогидратами, произведем следующий опыт: введем кристаллик медного купороса в торичеллиеву пустоту барометрической трубки. Кристалл тотчас начинает терять воду, и ртуть в трубке опускается до тех пор, пока давление образующегося водяного пара не достигнет определенной величины. Если повысить температуру, то кристалл теряет еще некоторое количество воды, давление пара увеличивается и ртуть опускается ниже. Наоборот, при понижении температуры часть воды снова вступает в соединение с солью, давление пара уменьшается и ртуть поднимается. Таким образом, разложение медного купороса на безводную соль и воду представляет собой обратимый процесс.

В замкнутом пространстве имеется равновесие:



При каждой температуре состоянию равновесия отвечает определенное давление образовавшегося водяного пара, которое называется упругостью пара кристаллогидрата. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной

соли, как и следует ожидать согласно принципу Ле- Шателье, так как разложение кристаллогидрата сопровождается поглощением тепла; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

Упругость пара различных кристаллогидратов далеко не одинакова. Например, при 30°C упругость пара глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 27 мм, медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 12,5 мм, а хлористого бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - всего 4 мм.

Атмосферный воздух всегда содержит водяные пары, обыкновенно около 60% того количества, которое необходимо для его насыщения. Те кристаллогидраты, упругость пара которых больше давления пара, находящегося в воздухе, постепенно теряют свою воду при обыкновенной температуре, т. е. выветриваются; таковы глауберова соль, сода и др. Кристаллогидраты с меньшей упругостью пара не обнаруживают разложения, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха. Например, зерненный хлористый кальций $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ употребляется для осушения газов именно потому, что упругость его пара очень мала и он соединяется с водяным паром, переходя в более богатый водой гидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Процесс образования гидратов протекает с выделением тепла. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Так как первый из этих процессов эндотермический, а второй экзотермический, то общий тепловой эффект процесса растворения должен равняться

алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов и может быть как положительным, так и отрицательным. Отсюда следует, что, определив отдельно теплоту растворения и общий тепловой эффект процесса растворения, можно рассчитать и теплоту гидратации.

Сильные и слабые электролиты.

Степень электролитической диссоциации

При растворении одних электролитов равновесие диссоциации значительно смещено вправо, в растворах таких электролитов диссоциация происходит практически полностью (сильные электролиты). При растворении других электролитов диссоциация происходит в незначительной мере (**слабые электролиты**).

С позиций современной электростатической теории сильные электролиты диссоциируют необратимо, а слабые электролиты - обратимо.

Для количественной оценки силы электролита введено понятие степени электролитической диссоциации.

1. Степень электролитической диссоциации - отношение количества вещества электролита распавшегося на ионы ($V_{\text{расп.}}$) к количеству вещества электролита, поступившего в раствор ($V_{\text{общ.}}$):

$$\alpha = \frac{V_{\text{расп.}}}{V_{\text{общ.}}},$$

где α - степень ЭД, $0 < \alpha \leq 1$.

Степень диссоциации также выражают в процентах, тогда $0\% < \alpha \leq 100\%$.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации в растворе и температуры. С разбавлением и с повышением температуры степень электролитической диссоциации возрастает.

Оценить силу различных электролитов можно, сравнивая степень их электролитической диссоциации при одинаковых условиях. Электролиты, степень диссоциации которых при 18⁰С в растворах с концентрацией 0,1 моль/л электролита больше 30% относят к **сильным электролитам**. Это щелочи, большинство солей, некоторые неорганические кислоты (HClO₄, HI, HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄). Электролиты, степень диссоциации которых при 18⁰С в растворах с концентрацией 0,1 моль/л электролита меньше 3% относят к **слабым электролитам**. Это многие неорганические кислоты: H₂S, HCN, HClO, практически все органические кислоты (например, HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH), водный раствор аммиака NH₃·H₂O, вода. Электролиты, степень диссоциации которых при 18⁰С в 0,1М растворах от 3 до 30% относят к **электролитам средней силы**. Это, например, ортофосфорная кислота H₃PO₄, фтороводородная кислота HF, азотистая кислота HNO₂(табл.9.1).

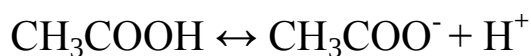
Таблица 9.1.

Классификация электролитов по силе

ЭЛЕКТРОЛИТЫ		
Слабые $\alpha < 3\%$	Средней силы $3\% \leq \alpha \leq 30\%$	Сильные $\alpha > 30\%$
Процесс диссоциации обратим		Процесс диссоциации практически необратим
Многие неорганические	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₃ , HF	Щелочи

кислоты: H_2S , HCN , $HClO$ Практически все органические кислоты. Например, $HCOOH$, CH_3COOH , CH_3CH_2COOH . Водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ Вода H_2O	Большинство солей. Некоторые неорганические кислоты: $HClO_4$, HI , HBr , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 .
---	--

Константа электролитической диссоциации. Как уже было сказано выше, ЭД слабых электролитов - обратимый процесс. Поэтому силу электролита также можно охарактеризовать с помощью *константы химического равновесия процесса диссоциации электролита - константы диссоциации*. Так, например, диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению:



характеризуется константой диссоциации:

$$K_0 = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO]} = 1,754 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ C \text{)}$$

Зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита определяется **законом разбавления Оствальда**:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Константа диссоциации зависит от температуры, но не зависит от концентрации электролита. В этом ее преимущество по сравнению со степенью электролитической диссоциации. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит.

Диссоциация кислот, оснований и солей

Диссоциация кислот. Согласно теории электролитической диссоциации, кислотами называют вещества, которые в водных растворах образуют в качестве катионов ионы водорода H^+ . Одноосновная кислота диссоциирует на ионы в одну ступень. Например:

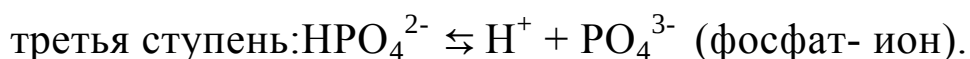
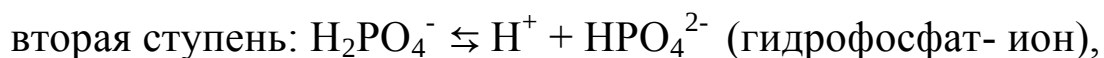
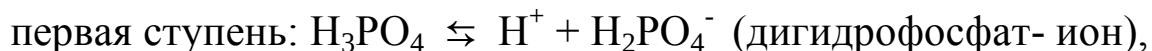


Двухосновные кислоты распадаются на ионы в две ступени:



Первая ступень диссоциации, как правило, осуществляется в большей степени, чем вторая. Из уравнений диссоциации видно, что в растворе серной кислоты имеются три вида ионов: H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} .

Трехосновные кислоты диссоциируют по трем ступеням: по первой ступени в большей степени, чем по второй, а по второй - в большей, чем по третьей. Например, диссоциация фосфорной кислоты протекает по схемам:



Водный раствор фосфорной кислоты содержит ионы водорода H^+ , дигидрофосфата H_2PO_4^- , гидрофосфата HPO_4^{2-} и фосфата PO_4^{3-} , причем ионов H_2PO_4^- больше, чем HPO_4^{2-} , а последних больше, чем PO_4^{3-} . Количество ионов PO_4^{3-} ничтожно мало.

Диссоциация оснований. По теории электролитической диссоциации основаниями называют вещества, которые в водных растворах в качестве анионов содержат только ионы гидроксила OH^- . Диссоциацию оснований можно выразить, например, следующими уравнениями:



Вещества, которые диссоциируют и как кислоты и как основания, называются амфотерными соединениями или амфолитами. К ним относятся гидроксиды некоторых металлов. Например, Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 и др.



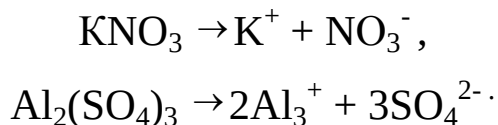
Следовательно, в растворе амфотерного соединения содержатся ионы металла, гидроксил- ионы, ионы водорода и кислотного остатка.

Вода диссоциирует по уравнению



Следовательно, вода также проявляет свойства кислоты, образуя ионы H^+ , и свойства основания, образуя ионы OH^- .

Диссоциация солей. Диссоциация нормальной соли. Нормальная соль диссоциирует на ион металла, аммония NH_4^+ и ион кислотного остатка:



Диссоциация кислой соли. В данном случае диссоциация протекает по нескольким ступеням.

Например, KHSO_4 диссоциирует по двум ступеням:



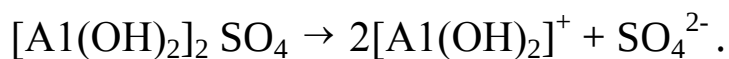
Как видно, раствор кислой соли содержит катионы водорода (как результат диссоциации по второй ступени) и металла (в отличие от кислоты, содержащей только ионы водорода).

Диссоциация основной соли Основные соли - это соли, молекулы которых кроме ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы гидроксогруппы. Например, хлорид гидроксомагния MgOHCl . Диссоциация этой соли протекает согласно уравнению

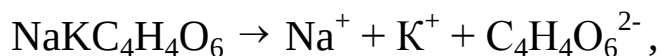
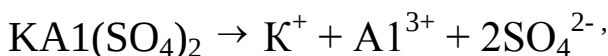


Основные соли алюминия: сульфат гидроксиалюминия AlOHSO_4 и сульфат дигидроксиалюминия $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, диссоциируют, как показано ниже:





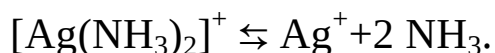
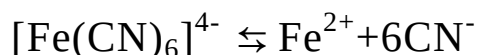
Диссоциация двойной соли. Если атомы водорода в многоосновной кислоте замещены атомами двух различных металлов, соль называют двойной. Примеры: алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; сегнетова соль (тарtrat калия-натрия) $NaKC_4H_4O_6$, фосфат аммония-натрия $NH_4Na_2PO_4$. Диссоциация их протекает по схеме



Как видно, в водном растворе двойной соли содержатся катионы двух металлов или металла и аммония.

Диссоциация комплексных солей. При диссоциации комплексных солей образуются простой и комплексный ионы.

Например:



В растворе комплексной соли практически нет отдельных ионов элементов, входящих в комплексный ион. Так, в растворе соли $K_4[Fe(CN)_6]$ нет ионов Fe^{2+} и CN^- , а есть сложный комплексный ион

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ так как диссоциация по второй ступени протекает незначительно.

Пример 1. Назовите вещества и напишите уравнения реакции диссоциации H_2S , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, AlOHCl_2 .

Решение. Слабая сероводородная кислота диссоциирует ступенчато:



Средняя соль нитрат меди растворяется в воде, является сильным электролитом и диссоциирует с образованием положительного иона металла и отрицательного иона кислотного остатка:



Кислая соль гидрофосфат кальция диссоциирует ступенчато:



Однако степень электролитической диссоциации уже по второй ступени очень мала, поэтому раствор кислой соли содержит лишь незначительное число ионов водорода.

Основная соль гидроксохлорид алюминия диссоциирует с образованием основных и кислотных остатков:



Диссоциация ионов основных остатков на ионы металла и гидроксогруппы почти не имеет места.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Назовите виды физико- химических процессов, протекающих при растворении веществ.
2. Назовите и кратко охарактеризуйте особенности тепловых эффектов растворения.
3. Назовите важнейшие доказательства правильности гидратной теории растворов и автора этой теории.
4. На конкретных примерах поясните практическое значение гидратной теории.
5. Электролитами называют вещества...
6. Электролитической диссоциацией называется процесс...
7. Причиной электролитической диссоциации является интенсивное...
8. К сильным электролитам относятся, например
кислоты
гидроокиси...
соли...
9. К слабым электролитам относятся, например,
кислоты...
гидроокиси...
10. Напишите уравнения электролитической диссоциации
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, H_2SO_3 , NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10-тема. Гидролиз солей. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

План:

1. Электролитическая диссоциация воды
2. Водородный показатель pH
3. Гидролиз солей

Опорные слова и выражения: *Электролиты и неэлектролиты, электролитическая диссоциация, ассоциация катионы и анионы, сольватация, гидратация, сольватация, ион гидроксония, ионно-молекулярные уравнения, правило Бертолле, ионообменные реакции, ионные уравнения, ионное произведение воды, водородный показатель (pH), произведение растворимости, гидролиз, сольволиз, степень гидролиза*

Свойства растворов электролитов. Ионные реакции

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток.

Предложенная Сванте Аррениусом теория электролитической диссоциации объяснила поведение и многие свойства электролитов. Согласно этой теории молекулы электролита в воде или другой среде, распадаются на ионы - положительные (катионы) и отрицательные (анионы).

Процесс распада вещества на ионы получил название электролитической диссоциации. Для слабых электролитов она

протекает обратимо и выражается следующим примерным уравнением: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$

К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны сильно полярной или ионной химической связью.

По современным представлениям электролитическая диссоциация в растворе происходит в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов с полярными молекулами растворителя называется сольватацией (для водных растворов - гидратацией) ионов (рис.10.1).

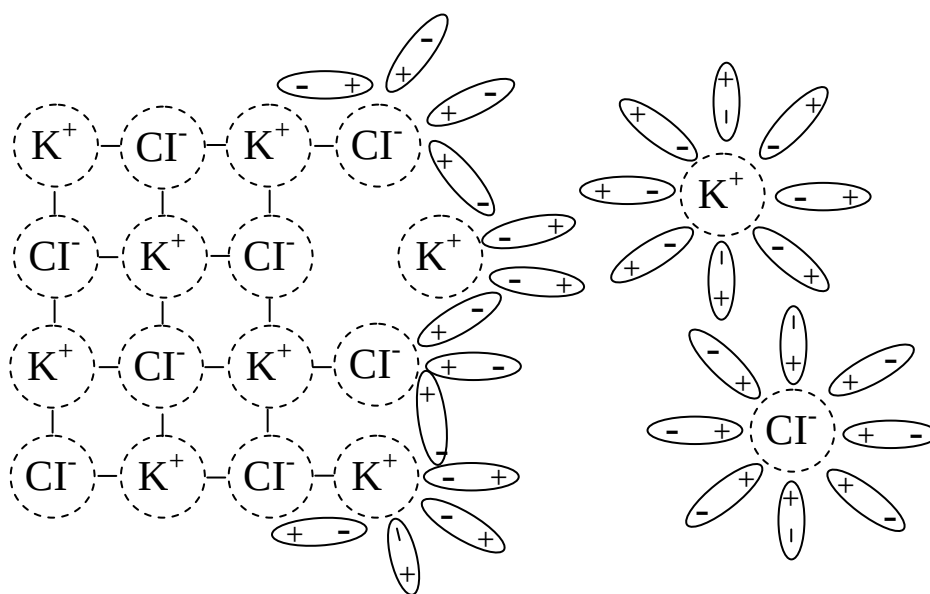
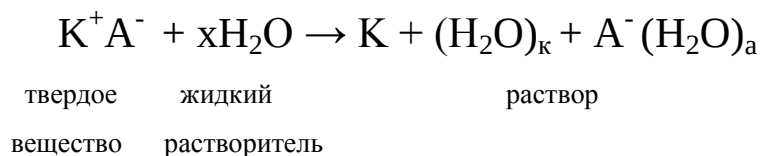


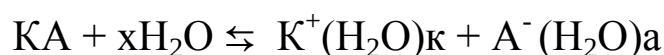
Рис. 10.1. Электролитическая диссоциация полярных молекул

Сольватация приводит к образованию в растворе ассоциаций между ионами (катионами и анионами) и молекулами растворителя. Процесс растворения вещества K^+A^- в воде, являющегося

соединением с типичной ионной связью, может быть записан следующим образом:



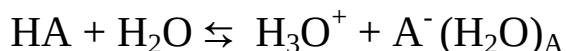
Электролитическая диссоциация полярных молекул (КА) в растворе происходит вследствие ослабления связи, вызванного действием полярных молекул растворителя:



Ассоциации $K^+(H_2O)_k$ и $A^-(H_2O)_a$ представляют собой гидратированные катионы и анионы.

Если в растворе дополнительно могут возникнуть еще и водородные связи между молекулами растворителя и атомом водорода растворенного вещества, то процесс диссоциации протекает еще более эффективно.

С точки зрения теории электролитической диссоциации кислотой называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидратированных водородных ионов (гидроксоний - ионов) и кислотного остатка:



где H_3O^+ - ион гидроксония. Все общие свойства кислот (кислый вкус, способность изменять окраску индикаторов и т.д.) принадлежат иону гидроксония.

В воде, являющейся растворителем, статистически равномерно распределяются полностью гидратированные катионы и анионы сильного электролита. Электростатическое взаимодействие между ионами ослабляется до минимума большими расстояниями между ними и гидратными оболочками, выполняющими экранирующую роль.

В отличие от сильных электролитов диссоциация слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие.

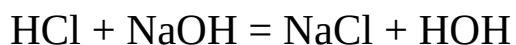
Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации α , константой электролитической диссоциации K и др.

Ионно - молекулярные уравнения. Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются ионообменными реакциями.

Правило Бертолле: *равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений.*

В соответствии с этим направление реакций ионного обмена определяется следующим эмпирическим правилом: *ионные реакции протекают в сторону образования осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов.*

Рассмотрим пример нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например:



Процесс представлен в виде молекулярного уравнения. Известно, что как исходные вещества, так и продукты реакции в растворе полностью ионизированы. Поэтому представим процесс в виде полного ионного уравнения:



После «сокращения» одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения получаем сокращенное ионное уравнение:

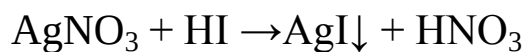


Мы видим, что процесс нейтрализации сводится к соединению H^+ и OH^- и образованию воды.

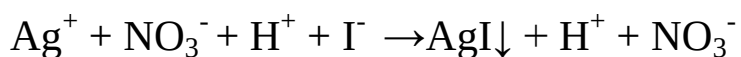
При составлении ионных уравнений следует помнить, что в ионном виде записываются только сильные электролиты. Слабые электролиты, твердые вещества и газы записываются в их молекулярном виде.

Далее рассмотрим реакцию осаждения. Смешаем водные растворы AgNO_3 и HI :

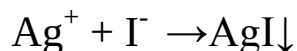
Молекулярное уравнение



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение

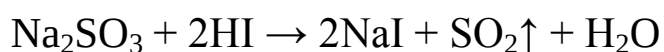


Процесс осаждения сводится к взаимодействию только Ag^+ и I^- и образованию нерастворимого в воде AgI .

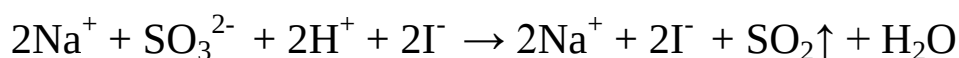
Чтобы узнать способно ли интересующее нас вещество растворяться в воде, необходимо воспользоваться таблицей нерастворимости(табл.10.1).

Рассмотрим третий тип реакций, в результате которой образуется летучее соединение. Это реакции взаимодействия карбонатов, сульфитов или сульфидов с кислотами. Например,

Молекулярное уравнение



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение

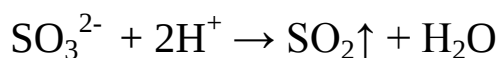


Таблица 10.1

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

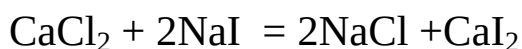
Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Ионы	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P

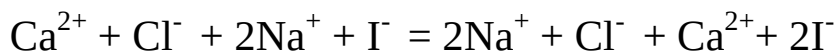
F ⁻	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S ²⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

При смешении некоторых растворов ионных соединений, взаимодействия между ними может и не происходить, например

Молекулярное уравнение



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение отсутствует.

Итак, подводя итог, отметим, что химические превращения наблюдаются в случаях, если соблюдается одно из следующих условий:

- образование неэлектролита. В качестве неэлектролита может выступать вода.
- образование осадка.
- выделение газа.
- образование слабого электролита, например уксусной кислоты.
- перенос одного или нескольких электронов. Это реализуется в окислительно - восстановительных реакциях.

- образование или разрыв одной или нескольких ковалентных связей.

Понятие о произведении растворимости

Закон действующих масс применим как к гомогенным, так и к гетерогенным системам. Рассмотрим гетерогенные системы, например, насыщенные растворы, соприкасающиеся с осадком того или иного вещества.

Рассмотрим системы, в которых контактируют осадок и раствор того или иного вещества. Насыщенный раствор и осадок отделены друг от друга поверхностью раздела и являются фазами гетерогенной системы.

При соприкосновении с водой какого-либо малорастворимого электролита, например, сульфата бария BaSO_4 , ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} под действием диполей воды переходят с поверхности кристаллов в раствор. Одновременно начнется и обратный процесс - осаждение BaSO_4 , ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе могут сталкиваться с поверхностью кристаллов BaSO_4 и осаждаться (выделяться) под влиянием притяжения других ионов. Постепенно скорость растворения вещества уменьшается, а скорость противоположного процесса - осаждения - увеличивается, что и приводит к состоянию динамического равновесия, при котором число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , уходящих в единицу времени с поверхности твердой фазы, равно числу ионов, возвращающихся на эту поверхность. Таким образом получается насыщенный раствор сульфата бария, в котором больше

не наблюдается ни уменьшения количества твердой фазы, ни накопления ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

К насыщенному раствору, как равновесной системе, применим закон действующих масс. Если скорость растворения v_1 показывает число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , уходящих за определенное время с поверхности твердой фазы в раствор, то скорость должна быть прямо пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности. Однако при уменьшении общего количества твердой фазы (в процессе растворения) расположение ионов на ее поверхности остается неизменным. Поэтому можно допустить, что скорость растворения твердой фазы остается постоянной и равной некоторой величине K_1 : $v_1 = K_1$.

Скорость противоположного процесса - осаждения - v_2 определяется числом столкновений ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} с единицей поверхности кристаллов BaSO_4 за то же время. Очевидно, она будет тем больше, чем выше концентрация ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе. Отсюда $v_2 = K_2[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$, величина постоянная при неизменной температуре.

Но в насыщенном растворе скорости обоих процессов равны: $v_1 = v_2$.

Поэтому можно написать:

$$K_2[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 \text{ или } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 / K_2$$

Отношение двух постоянных величин K_1 / K_2 - величина постоянная, которую принято обозначать $\text{PP}_{(\text{BaSO}_4)}$.

Величина $ПР$ количественно характеризует свойство малорастворимого электролита растворяться и называется произведением растворимости. Отсюда следует правило: как бы не изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.

В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению:

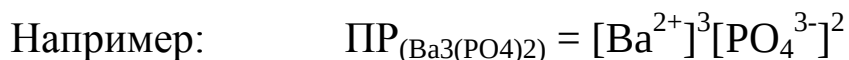


Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:

$$[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m = ПР_{(K_n A_m)}$$

где $[K^{m+}]$ и $[A^{n-}]$ - равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита $K_n A_m$;

n и m степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов.



По степени насыщения различают растворы ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные.



Численные величины $ПР$ некоторых малорастворимых электролитов приводятся в специальных таблицах, для сравнение

растворимости мало растворимых электролитов используют значения ПР.

Например: $\text{ПР}_{(\text{AgCl})} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, а $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$

Растворимость AgCl больше чем AgI ($1,78 \cdot 10^{-10} > 8,3 \cdot 10^{-17}$)

Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита по его растворимости. Зная растворимость какого-либо малорастворимого электролита, можно вычислить его произведение растворимости, а по значению произведения растворимости электролита - растворимость этого электролита в воде и в растворе, содержащем одноименный ион.

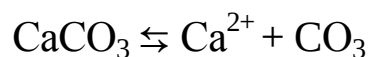
Для вычисления произведения растворимости данного электролита по известной растворимости его следует:

- 1) составить схему диссоциации электролита, произведение растворимости которого нужно вычислить;
- 2) выразить произведение растворимости электролита через произведение концентраций его ионов;
- 3) вычислить растворимость вещества в моль/дм³;
- 4) пользуясь уравнением диссоциации и значением растворимости, полученной по п. 3, вычислить равновесную концентрацию каждого иона;
- 5) подставить значение концентрации ионов, найденной по п. 4, в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести необходимые вычисления.

Пример 1. Вычислить произведение растворимости CaCO_3 , если при 20°C в 1 л насыщенного раствора содержится 6,9 мг = $6,9 \cdot 10^{-3}$ г CaCO_3 .

Решение.

1. Уравнение диссоциации



2. Выражение произведения растворимости

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

3. Для вычисления растворимости CaCO_3 (в моль/дм³) находим значение 1 моля CaCO_3 : он равен 100,09 г. Отсюда растворимость CaCO_3 равна

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{100,09} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

1. При диссоциации каждого моля CaCO_3 образуется 1 г- ион Ca^{2+} и 1 г- ион CO_3^{2-} . Следовательно, ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} находятся в растворе в одинаковой концентрации, равной растворимости соли:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ г- ион/дм}^3 \text{ и } [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ г- ион/дм}^3$$

2. Подставив значение концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в выражение произведения растворимости, получим

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 47,61 \cdot 10^{-10} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Вычисление растворимости электролита в воде по известному произведению растворимости. Чтобы произвести соответствующие расчеты, следует:

1) составить уравнение диссоциации вещества, растворимость которого требуется вычислить;

2) выразить произведение растворимости вещества через произведение концентраций его ионов;

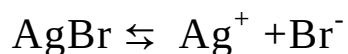
обозначить растворимость вещества через x моль/дм³;

3) пользуясь уравнением диссоциации вещества, вычислить равновесную концентрацию каждого иона его;

4) подставить найденное в (п. 4) значение концентраций ионов в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести вычисления.

Пример 1. Вычислить растворимость AgBr в мг/дм³, если известно, что $ПР_{(AgBr)}$ равно $5,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Уравнение диссоциации



Обозначим растворимость AgBr через x моль/дм³.

Концентрация ионов Ag⁺ равна концентрации ионов Br⁻, т.е.

$$[Ag^{+}] = [Br^{-}]$$

Произведение растворимости

$$ПР_{(AgBr)} = [Ag^{+}] \cdot [Br^{-}]$$

Так как в растворе происходит полная диссоциация растворенной соли, концентрация каждого иона равна концентрации соли, т. е. ее растворимости в моль/дм³:

$$[Ag^{+}] = x \quad \text{и} \quad [Br^{-}] = x$$

Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости

$$\text{ПР}_{(\text{AgBr})} = x \cdot x = x^2$$

Так как по условию задачи

$$\text{ПР}_{(\text{AgBr})} = 5,3 \cdot 10^{-13}, \text{ то } 5,3 \cdot 10^{-13} = x^2$$

Решаем полученное уравнение и вычисляем растворимость в моль/дм³ и растворимость AgBr в миллиграммах на 1 дм³:

$$5,3 \cdot 10^{-13} = x^2; \quad x = \text{моль/дм}^3$$

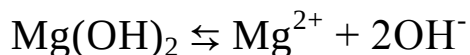
Итак, в 1 дм³ насыщенного раствора растворено $7,3 \cdot 10^{-7}$ моль, поскольку 1 моль AgBr равен 187,8 г, растворимость AgBr составляет

$$187,8 \cdot 7,3 \cdot 10^{-7} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 = 0,14 \text{ мг/дм}^3.$$

Пример 2. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в мг/дм³, если $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ равно $6,0 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

Уравнение диссоциации



Выражение произведения растворимости

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}]^2$$

Обозначив растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ через x моль/дм³, получаем

$$[\text{Mg}^{2+}] = x \text{ и } [\text{OH}^-] = 2x$$

Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости

$$\text{Отсюда } \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = x \cdot x^2 = x^3$$

$$4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10} \quad x^3 = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt[3]{1,5 \cdot 10^{-10}} = \sqrt[3]{150 \cdot 10^{-12}} = 5,31 \cdot 10^{-4}$$

Итак, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна $5,31 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Так как 1 моль $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равен 58,33, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет: $58,33 \cdot 5,31 \cdot 10^{-4} = 310 \cdot 10^{-4} = 31,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 = 31,0 \text{ мг/дм}^3$

Для более точного вычисления произведений растворимости следовало бы пользоваться не концентрациями ионов малорастворимого электролита, а их активностями, так как в растворе электролита действуют межионные силы. Если учитывать эти силы, то выражение ПР для того же сульфата бария приобретает иной вид:

$$\text{ПР}_{(\text{BaSO}_4)} = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

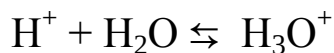
Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель

Процесс электролитической диссоциации воды протекает в две стадии:

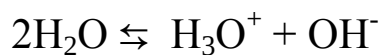
образование водородных ионов и гидроксид-ионов:



гидратация водородного иона с образованием гидроксония-иона:



Первая стадия этого процесса протекает с поглощением тепла, вторая - с выделением его значительного количества. Поэтому практически все ионы водорода гидратированы и диссоциация воды должна изображаться следующим уравнением:



При 22°C степень электролитической диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, то есть из 555 000 000 молекул воды диссоциирует одна. Следовательно, вода - очень слабый электролит, и для описания процесса ее диссоциации применим закон действующих масс:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

где K - константа диссоциации воды. Последнюю уравнению можно написать в следующем виде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Так как $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Постоянная K_w называется ионным произведением воды.

В 1 л воды, массу которой можно принять равной 1000 г, находится $1000 \text{ г} / 18 \text{ г} = 55,5$ моль вещества (ее молярная концентрация). Следовательно, при 22 °C концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов равны: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,000 \cdot 10^{-7} \text{ г- ион/л.}$

Величина K_w возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличивается степень электролитической диссоциации: α . При комнатной температуре принимают округленное значение ионного произведения воды 10^{-14} .

Водородный показатель. Водные растворы различных соединений могут, давать кислую, щелочную или нейтральную реакцию. Реакция среды зависит от соотношения концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов в растворе.

Если концентрации этих ионов равны между собой, то есть $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, то реакция среды нейтральная. Следовательно, вода принадлежит к типичным амфотерным соединениям, совмещающим кислотные и основные свойства, выраженные в одинаковой степени.

Если концентрация ионов гидроксония больше концентрации гидроксид-ионов, то есть $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, то реакция среды становится кислой. Кислотность тем выше, чем больше концентрация ионов гидроксония. Если наоборот, концентрация ионов гидроксония меньше концентрации гидроксид-ионов, то есть $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, то реакция среды становится щелочной. Следовательно, по значению концентрации этих ионов можно количественно охарактеризовать реакцию среды.

Кислотность или основность раствора можно выразить, взяв вместо концентрации ионов водорода ее десятичный логарифм. Чтобы избавиться от отрицательной степени в значении концентрации ионов водорода, предложено пользоваться отрицательным значением логарифма величины $[\text{H}^+]$, названным водородным показателем или pH:

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

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

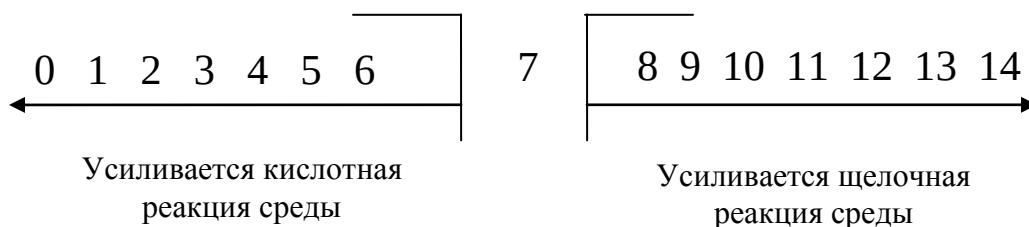
В практике принимается $K_w = 10^{-14}$ (22 °C), отсюда $[H^+] = 10^{-7}$ г- ион/л и $pH = 7$. Соотношения между реакцией среды, концентрациями ионов и значением водородного показателя получаются следующие:

Нейтральная среда $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г- ион/л, $pH = 7$.

Кислотная среда $[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ г- ион/л, $pH < 7$.

Щелочная среда $[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ г- ион/л, $pH > 7$.

Это можно представить в виде схемы:



Гидролиз солей. Константы гидролиза и степень гидролиза

Гидролиз - процесс обменного разложения соединений водой. Гидролизу подвергаются органические и неорганические соединения, распадаясь на ионы.

Среди неорганических веществ гидролиз характерен для растворимых солей, образованных:

- слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону);
- сильной кислотой и слабым основанием (по катиону);
- слабой кислотой и слабым основанием (по катиону и аниону).

Соли, образованные сильными кислотами и основаниями, гидролизу не подвергаются.

Гидролиз солей протекает в два этапа:

- диссоциация - распад веществ на ионы (катионы и анионы);
- взаимодействие ионов с молекулами воды и образование нового вещества.

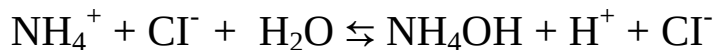
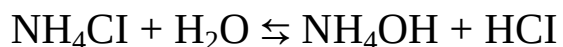
Конечным продуктом гидролиза солей является слабый электролит - кислота или основание.

В зависимости от природы соли и связи с ионами воды выделяют гидролиз:

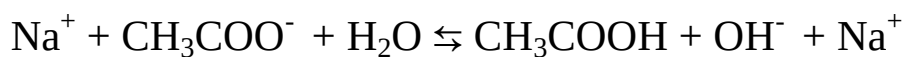
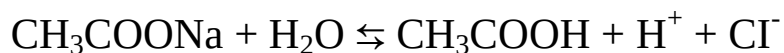
- **по катиону** - реакция обратима, катионы связываются с анионом воды;
- **по аниону** - реакция обратима, анионы связываются с катионом воды;
- **по катиону и аниону** - реакция необратима, с водой связываются и катионы, и анионы.

Ниже приведены типы гидролиза солей:

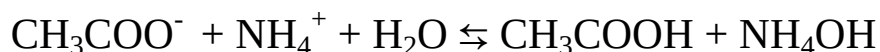
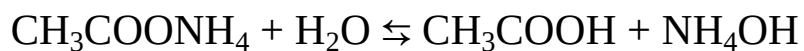
гидролиз по катиону $\text{pH} < 7$



гидролиз по аниону $\text{pH} > 7$



гидролиз по катиону и аниону $\text{pH} = 7$



Большинство органических веществ - белки, углеводы, жиры, галогеналканы, сложные эфиры - подвергаются гидролизу частично и зачастую требуют дополнительных условий. Например, галогеналканы гидролизуются в щелочной среде, а жиры - при нагревании и под действием кислот. Гидролиз органических веществ протекает необратимо.

Слабые электролиты, образованные при гидролизе солей, практически не распадаются на ионы.

Константа гидролиза. Гидролиз характеризуется двумя величинами:

степенью гидролиза - количественным отношением распавшихся молекул ($C_{\text{гидр}}$) к общему количеству молекул электролита

$$(C_{\text{общ}}): \alpha = (C_{\text{гидр}}/C_{\text{общ}}) \cdot 100 \%;$$

константой - равновесием реакции.

Константа гидролиза подчиняется закону действующих масс: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагентов. Соответственно, вычислить константу равновесия можно по следующей формуле:

$$K = [\text{K}^+][\text{A}^-]/[\text{KA}],$$

где: $[\text{K}^+]$ - концентрация катионов; $[\text{A}^-]$ - концентрация анионов; $[\text{KA}]$ - концентрация начального соединения.

Значение константы гидролиза некоторых веществ можно найти в таблице 10.2.

Таблица 10.2.

Константы гидролиза некоторых веществ

<i>Название</i>	<i>Формула</i>	<i>Значение константы</i>
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Ортокремниевая	H ₄ SiO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Азотистая кислота	HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	$7,52 \cdot 10^{-3}$
Сероводородная кислота	H ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	$1,58 \cdot 10^{-2}$
Серная кислота	H ₂ SO ₄	$1,0 \cdot 10^3$
Фтороводородная кислота	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая кислота	HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид натрия	NaOH	1,5
Гидроксид калия	KOH	2,9
Гидроксид магния	Mg(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид стронция	Sr(OH) ₂	0,15
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	0,23
Гидроксид меди (II)	Cu(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид железа (III)	Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$

Величины зависят друг от друга. Чем выше значение константы, тем сильнее электролит распадается на ионы. Взаимосвязь величин выражает формула $K = C \cdot h^2$, где C - концентрация соли в растворе, h - степень гидролиза.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Произведением растворимости труднорастворимых веществ называют...
2. Для ненасыщенного раствора BaSO_4 выражение ПР имеет вид...
3. Для насыщенного раствора $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ выражение ПР имеет вид...
4. $\text{ПР}_{(\text{CdS})}=7,9 \cdot 10^{-27}$, $\text{ПР}(\text{CuS})=6,3 \cdot 10^{-36}$. Менее растворимым является...
5. $\text{ПР}_{(\text{FeS})}=3,2 \cdot 10^{-18}$. Рассчитайте растворимость FeS моль/дм³ и г/дм³.
6. Растворимость AgCl равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Рассчитайте $\text{ПР}_{(\text{AgCl})}$.
7. Какова среда раствора если $\text{pH} = 3$?
8. В воду ($\text{pH}=7$) добавили кислоты. Увеличится или уменьшится pH раствора при этом?
9. В воду ($\text{pH} = 7$) добавили раствор щелочи. Как изменится pH раствора при этом?
10. Напишите уравнения реакции гидролиза в молекулярно ионной форме солей CrCl_3 , CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Какая среда будет в водных растворах этих солей?
11. Запишите уравнения гидролиза солей и определите среду водных растворов (pH) и тип гидролиза:
 Na_2SiO_3 , AlCl_3 , K_2S .

11-тема Окислительно-восстановительные реакции.

Значение окислительно-восстановительных реакций. Типы окислительно-восстановительных реакций

План:

1. Значение окислительно-восстановительных реакций
2. Типы окислительно-восстановительных реакций

3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Опорные слова и выражения: *Электроотрицательность, степень окисления, валентность, окислительно-восстановительный потенциал, уравнения Нернста, окислитель, восстановитель, окисленная форма, восстановленная форма, окислительно-восстановительные реакции, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, восстановитель, реакции диспропорционирования, типы окислительно-восстановительных реакций*

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции — это химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть окисляется; окислитель присоединяет электроны, то есть восстанавливается. Причём любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений — окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого.

Окисление

При окислении вещества в результате отдачи электронов увеличивается его степень окисления. Атомы окисляемого вещества, называются донорами электронов, а атомы окислителя — акцепторами электронов.

В некоторых случаях при окислении молекула исходного вещества может стать нестабильной и распасться на более стабильные и более мелкие составные части. При этом некоторые из атомов

получившихся молекул имеют более высокую степень окисления, чем те же атомы в исходной молекуле.

Окислитель, принимая электроны, приобретает восстановительные свойства, превращаясь в сопряжённый восстановитель:

окислитель + $e^- \leftrightarrow$ сопряжённый восстановитель.

Восстановление

Восстановлѐнием называется процесс присоединения электронов атомом вещества, при этом его степень окисления понижается.

При восстановлении атомы или ионы присоединяют электроны. При этом происходит понижение валентности (степени окисления) элемента. Примеры: восстановление оксидов металлов до свободных металлов при помощи водорода, углерода, других веществ; восстановление органических кислот в альдегиды и спирты; гидрогенизация жиров и др.

Восстановитель, отдавая электроны, приобретает окислительные свойства, превращаясь в сопряжённый окислитель:

восстановитель - $e^- \leftrightarrow$ сопряжённый окислитель.

Окислительно-восстановительная пара

Совокупность окислителя (восстановителя) с продуктом его превращения составляет сопряжённую окислительно-восстановительную пару, а её взаимопревращение является полуреакцией восстановления (окисления).

В любой окислительно-восстановительной реакции принимают участие две сопряжённые окислительно-восстановительные пары, между которыми имеет место конкуренция за электроны, в результате чего протекают две полуреакции: одна связана с присоединением электронов, т. е. восстановлением, другая — с отдачей электронов, т. е. окислением.

Следует помнить, что во многих случаях окислительно-восстановительных реакций происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома

к другому. Однако на практике при записи уравнений окислительно-восстановительных реакций этот факт существенного значения не имеет.

Степень окисления

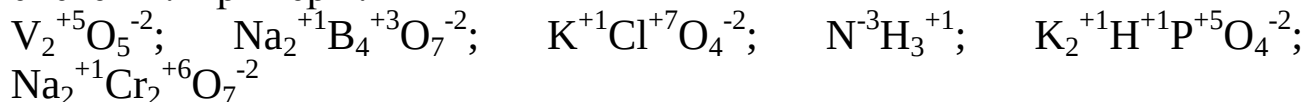
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Степень окисления - формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью. Например: N_2H_4 (гидразин) степень окисления азота – -2; валентность азота – 3.

Расчет степени окисления. Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ($\text{Na} = 0$; $\text{H}_2 = 0$).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaNH_2 , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1).
4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы. Примеры:



Реакции без и с изменением степени окисления

Существует два типа химических реакций:

А Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

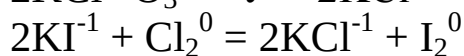
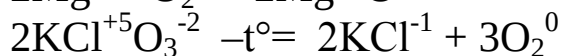
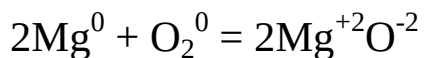
Реакции присоединения $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3$

Реакции разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-t^\circ} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

Реакции обмена $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl}^\ominus + \text{KNO}_3$

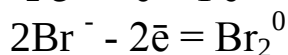
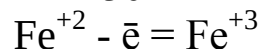
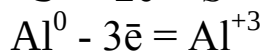
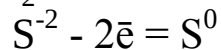
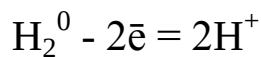
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

В Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:

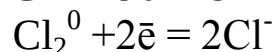
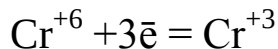
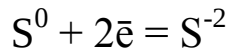
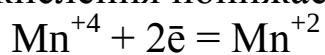


Такие реакции называются окислительно - восстановительными.

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов - окисление. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов - восстановление: При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются окислителями, а которые отдают электроны - восстановителями.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - $(n-8)$ (где n - номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Металлы, водород, уголь.

Оксид углерода (II) (CO).

Сероводород (H_2S); оксид серы (IV) (SO_2); сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли.

Галогеноводородные кислоты и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления: $SnCl_2$, $FeCl_2$, $MnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$.

Азотистая кислота HNO_2 ; аммиак NH_3 ; гидразин NH_2NH_2 ; оксид азота(II) (NO).

Катод при электролизе.

Окислители

Галогены.

Перманганат калия ($KMnO_4$); манганат калия (K_2MnO_4); оксид марганца (IV) (MnO_2).

Дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$); хромат калия (K_2CrO_4).

Азотная кислота (HNO_3).

Серная кислота (H_2SO_4) конц.

Оксид меди(II) (CuO); оксид свинца(IV) (PbO₂); оксид серебра (Ag₂O); пероксид водорода (H₂O₂).

Хлорид железа(III) (FeCl₃).

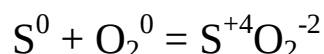
Бертолле́това соль (KClO₃).

Анод при электролизе.

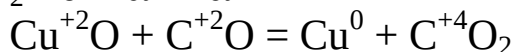
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

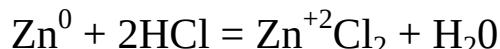
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



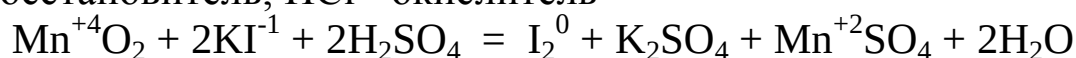
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

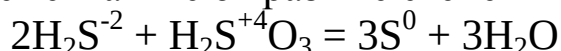


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



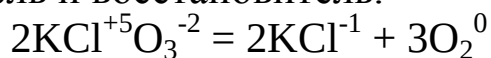
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

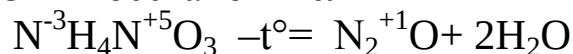


Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

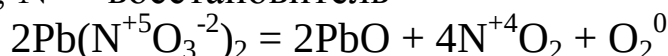
Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

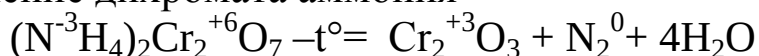


N⁺⁵ - окислитель; N⁻³ - восстановитель



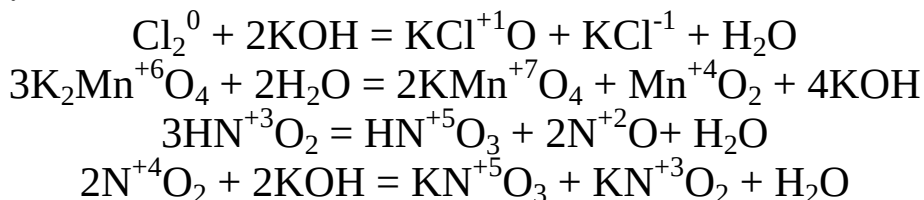
N⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

Опыт. Разложение дихромата аммония



Cr⁺⁶ - окислитель; N⁻³ - восстановитель.

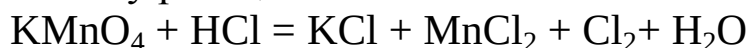
Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.



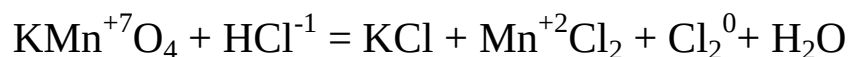
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

А Электронный баланс - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем. Уравнение составляется в несколько стадий:

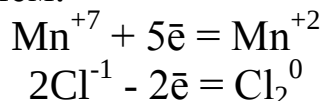
1. Записывают схему реакции.



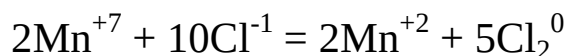
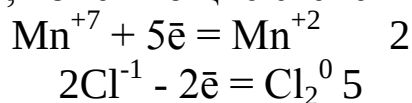
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



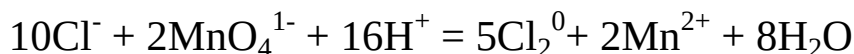
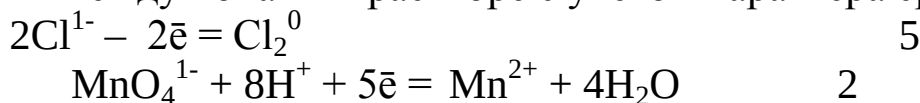
4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



В Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:



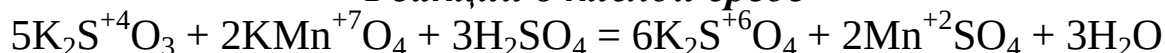
(для уравнивания ионной полуреакции используют H^+ , OH^- или воду)

Типичные реакции окисления-восстановления

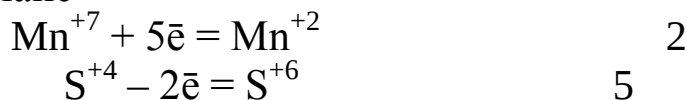
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

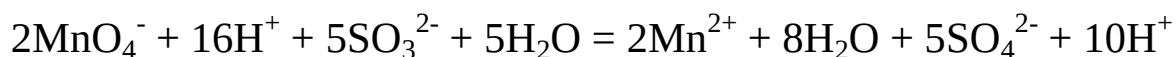
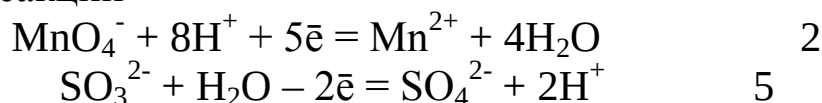
Реакции в кислой среде



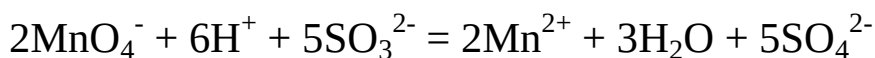
электронный баланс



метод полуреакций

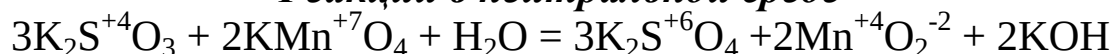


Или

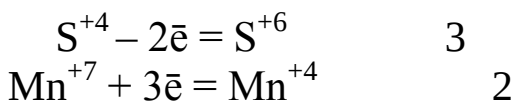


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

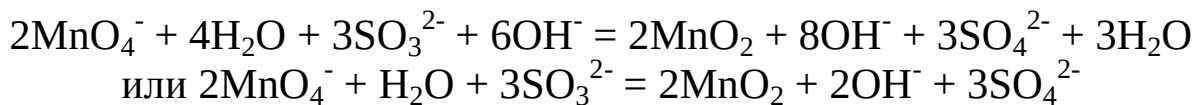
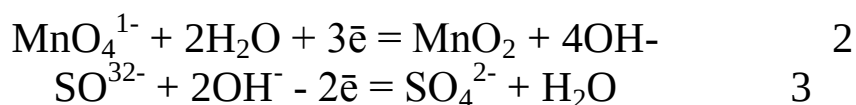
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

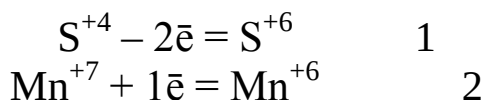


метод полуреакций:

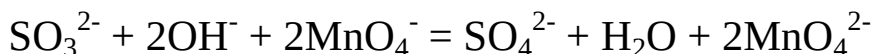
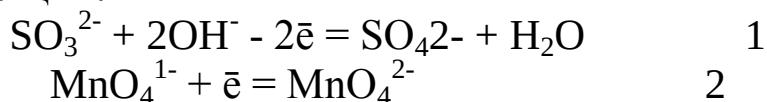


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Реакции в щелочной среде



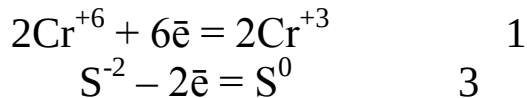
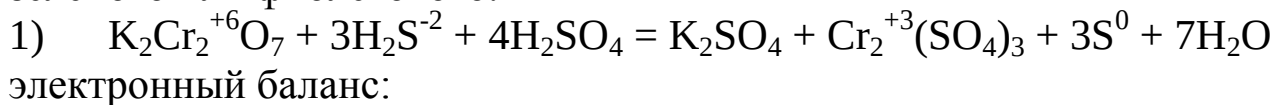
метод полуреакций:



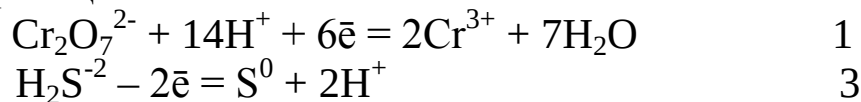
Таким образом, Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

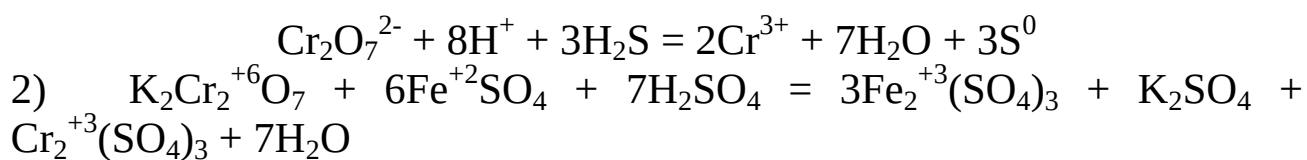
Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

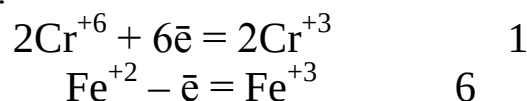


метод полуреакций:

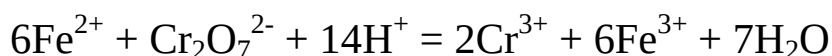
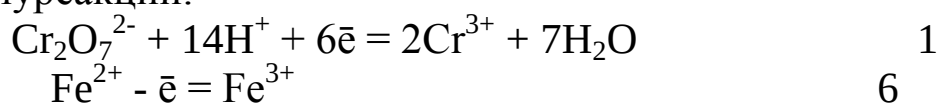




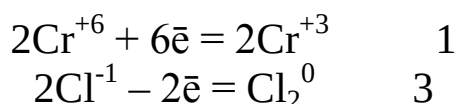
электронный баланс:



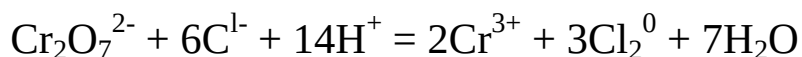
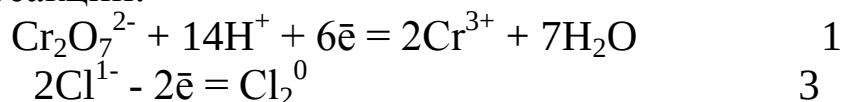
метод полуреакций:



электронный баланс:

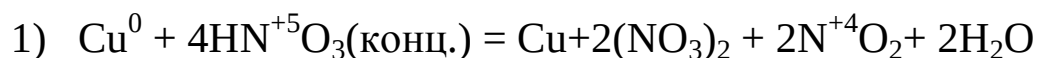
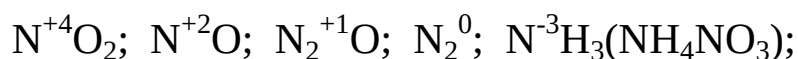


метод полуреакций:

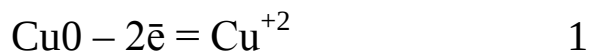


Окислительные свойства азотной кислоты

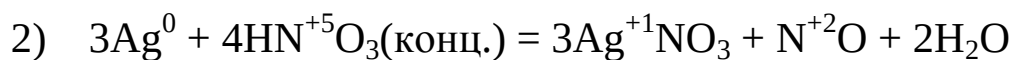
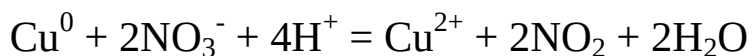
Окислителем в молекуле азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла - см. также тему "Азотная кислота") принимает от 1 до 8 электронов, образуя



электронный баланс:



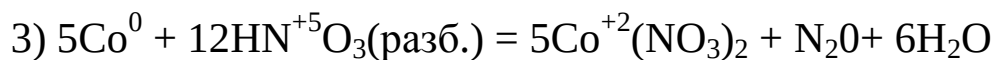
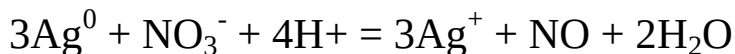
метод полуреакций:



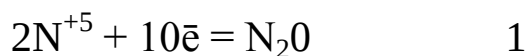
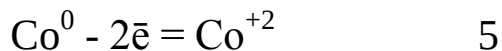
электронный баланс:



метод полуреакций:

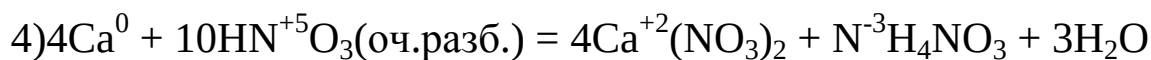
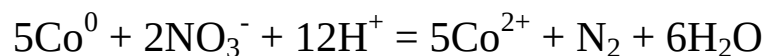
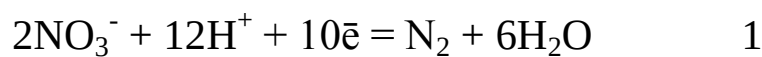


электронный баланс:



метод полуреакций:

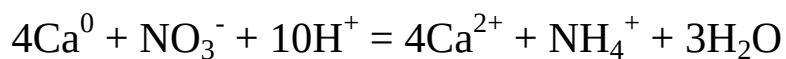




электронный баланс:



метод полуреакций:

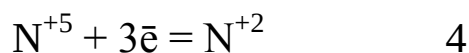
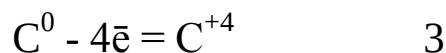


При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется, как правило,

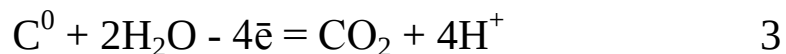
NO :

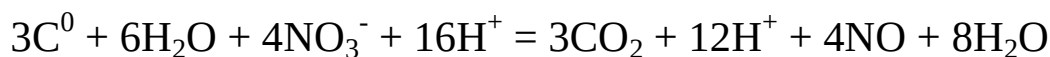


электронный баланс:

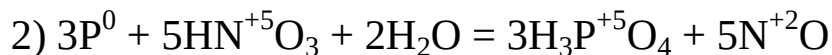
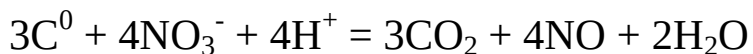


метод полуреакций:

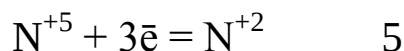




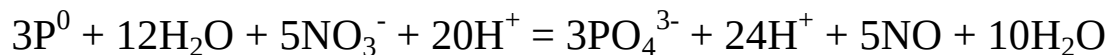
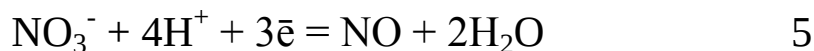
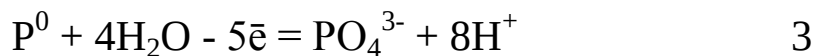
Или



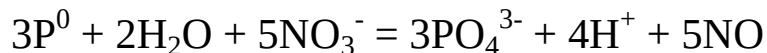
электронный баланс:



метод полуреакций:

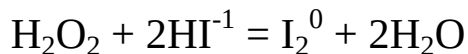


или

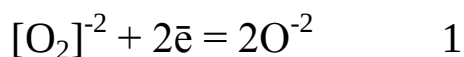
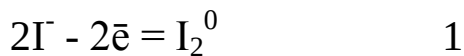


Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель:

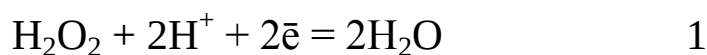


электронный баланс:

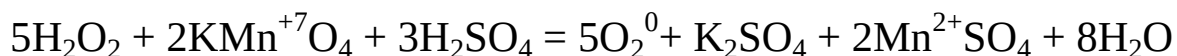


метод полуреакций:

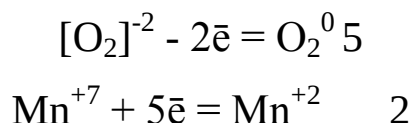




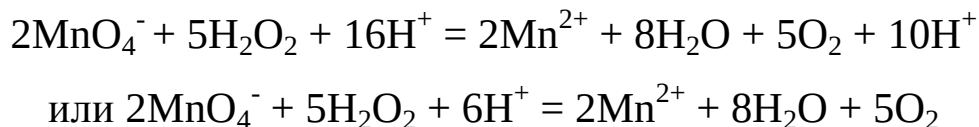
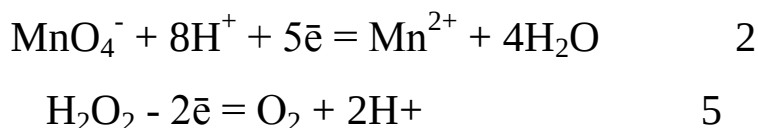
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



электронный баланс:



метод полуреакций:



Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Укажите, какие из указанных веществ могут проявлять только окислительные свойства, только восстановительные свойства, проявляют окислительно-восстановительную двойственность: а) MnO_2 , KMnO_4 , P_2O_5 , Na_2S ; б) K_2SO_3 , HNO_3 , H_2S , NO_2 ; в) Cr , Na_2CrO_4 , KCrO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) NH_3 , KClO_2 , N_2 , KNO_3 , K_2MnO_4 .
2. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить превращения: а) углерод $\rightarrow$ карбид кальция $\rightarrow$ гидроксид кальция $\rightarrow$ хлорная известь $\rightarrow$ хлор $\rightarrow$ хлорат калия $\rightarrow$

кислород; б) сероводород → сера → диоксид серы → сернистая кислота → сульфит натрия → сульфат натрия.

3. Какие сложные вещества можно получить, имея в распоряжении: а) кремний, водород, кислород, натрий; б) азот, кислород, серебро и водород. Напишите уравнения реакций и назовите полученные продукты.

13- тема. Физические и химические свойства металлов.

Химические свойства металлов

План:

1. Свойства металлов
2. Нахождение металлов в природе
3. Гальванические элементы
4. Понятие об электролизе
5. Электролиз растворов и расплавов
6. Законы электролиза

Опорные слова и выражения: *металлы, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательность металлов, кристаллическая решетка и металлическая связь, плотность, твердость, температура плавления металлов, нахождение металлов в природе, способы получения металлов, черная и цветная металлургия, свойства металлов, сплавы металлов, интерметаллиды, применение металлов в промышленности*

Элементы условно подразделяются на металлы и неметаллы.

Металлы (от греческого *mettallon*, первоначально – вахта, копи) – это вещества, обладающие в обычных условиях характерными, т.н.

металлическими свойствами: высокой электрической проводимостью, высокой теплопроводностью, металлическим блеском, непрозрачностью, отрицательным коэффициентом электрической проводимости, пластичностью. В технике к металлам относят как собственно металлы(простые вещества), так их сплавы, для которых также характерны металлические свойства.

Кроме того, металлы обладают специфическими механическими свойствами. Они более или менее ковкие, а многие из них имеют большую прочность при растяжении и при сжатии.

Раньше характерными признаками металлов считались блеск, пластичность и ковкость – «светлое тело, которое ковать можно» (М.В.Ломоносов). Но металлическим блеском обладают и некоторые металлы, например йод, кремний и др. Известны и хрупкие металлы, например висмут.

В настоящее время одним из важнейших признаков металлов считается отрицательный температурный коэффициент электрической проводимости, т.е. понижение электрической проводимости с ростом температуры, и особенность электронного и кристаллического строения.

В жидком состоянии металлам присуще большинство из перечисленных свойств, исчезающих для газообразного состояния. Пары металлов прозрачны и не проводят электрический ток. Следовательно, металлические свойства связаны с твердым и жидким состоянием.

Металлы – в периодической системе из всех элементов 22 шт. являются неметаллами, а остальные все элементы являются металлами. Из них 12 шт. s – элементы, 10 шт. p – элементы, 28 шт. f – элементы и остальные относятся к семейству d – элементов. Металлы в технике делятся на 2 группы. 1) Черные металлы – железо (марганец и хром дополнительно) и сплавы железа (сталь и чугун). 2) Цветные металлы – остальные все металлы и их сплавы.

Металлы по механическим свойствам классифицируются в следующем порядке:

- 1) Легкие металлы – Li Na K Rb Al Mg Ti Cs Be Ca
- 2) Тяжелые металлы – Cu Pb Ni Zn Sn Sb Hg Ag
- 3) Благородные металлы – Au Ag Pt Pd Ir Ru Os
- 4) Рассеянные металлы – Ga In Tl Ge Re
- 5) Редкие металлы – Co Cd Mo W Sb Hg Bi
- 6) Редкоземельные металлы – La и лантаноиды
- 7) Радиоактивные металлы – Ra Po U Pu Ac и актиноиды.

Нахождение в природе

К наиболее распространенным в природе металлам относятся алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, титан.

Большая часть металлов находится в земной коре в виде химических соединений (в виде минералов). К наиболее распространенными минералам относятся силикаты, оксиды, сульфиды, карбонаты, сульфаты, галогениды.

Самым распространенным в земной коре минералами являются силикаты: каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, слюда белая $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ и др. К природным силикатам принадлежат полевые шпаты, глины, слюды, тальк, асбест и многие другие. Силикаты, содержащие алюминий, называются алюмосиликатами. Самыми важными из них являются полевые шпаты, в состав которых, кроме оксидов кремния и алюминия входят оксиды калия, натрия или кальция. К алюмосиликатам относятся также слюды, отличающиеся способностью расслаиваться на тонкие, гибкие пластинки. Слюды имеют сложный состав и кроме кремния и алюминия, содержат также водород, калий или натрий. В состав некоторых слюд входят еще кальций, магний и железо. Из кристаллов кварца SiO_2 , полевого шпата и слюды состоят самые распространенные сложные горные породы – граниты и гнейсы.

Из оксидных минералов распространены магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$, хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, пиролюзит MnO_2 , гаусманит Mn_3O_4 , куприт Cu_2O , сервантит SbO_4 и др.

Сульфидные минералы: железный колчедан FeS_2 , свинцовый блеск PbS , цинковая обманка ZnS , киноварь HgS , антимонит Sb_2S_3 , ковеллин CuS , халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 .

Карбонатные минералы: мел, мрамор, известняк, ракушечник CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, малахит

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, церуссит PbCO_3 , родохрозит MnCO_3 , трона $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Сульфатные минералы: мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тенардит Na_2SO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тяжелый шпат BaSO_4 , целистин SrSO_4 и др.

Фосфатные минералы: апатиты $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, гидрооксил-апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.

Из галогенидов распространены минералы: каменная соль (галит) NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, флюорит CaF_2 , каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Наименее активные металлы: ртуть, серебро, золото и металлы платиновой группы находятся в земной коре в свободном виде (самородки), но доля таких месторождений невелика.

Самородок сравнительно крупное природное обособление самородного металла (золота, серебра, платины и др.) в рудных и россыпных месторождениях; обычно резко отличается по размерам от преобладающей массы частиц этих металлов. Встречается редко. Масса самородков, как правило, превышает 1 г. Наиболее крупные самородки золота найдены в Австралии — «Плита Холтермана» (285 кг вместе с кварцем; масса чистого золота 83,3 кг) и «Желанный незнакомец» (70,9 кг с кварцем; масса чистого золота 69,6 кг). В Алмазном фонде России хранятся самородок золота «Большой треугольник» (36,2 кг), «Верблюд» (9,29 кг) и др. Крупные самородки платины обнаружены в дунитах (магматическая горная порода,

ультраосновная, чёрного, тёмно- или светло-зелёного цвета) (0,427 кг) и россыпях (месторождения, скопления на земной поверхности мелких обломков горных пород или минералов, возникающих вследствие разрушения коренных месторождений полезных ископаемых или горных пород, которые содержат включения ценных минералов в размерах, допускающих экономически выгодное их извлечение) (9,639 кг) Нижнетагильского массива на Среднем Урале.

Значительная часть металлов и их соединений находится в земной коре в виде месторождений, т.е. характеризуется неравномерным распределением. Но некоторые металлы необладают способностью к концентрированию в земной коре, т.е. распределены в какой – то мере равномерно; такие металлы относятся к рассеянным элементам. Обычно рассеянные элементы входят в виде изоморфной примеси в минералы более распространенных элементов, например рубидий Rb изоморфно замещает калий K, кадмий Cd – цинк Zn, гафний Hf – цирконий Zr.

Способы получения металлов

Исходным сырьем для получения металлов являются различные руды. Руда – это природное минеральное образование с таким содержанием металлов или полезных минералов, которое обеспечивает экономическую целесообразность их извлечения.

Все руды имеют сложный и частонеоднородный состав. Различают моно- и полиминеральные руды, состоящие соответственно из одного или нескольких минералов. Предварительно

руда обрабатывается с целью отделения пустой породы для увеличения концентрации металла. Так как большинство металлов находятся в природе в окисленном состоянии, то извлечение их основано на восстановлении тех или их иных соединений. Восстановление проводят химическими или электрохимическими способами.

Химическое восстановление заключается во взаимодействии соединений металлов с углеродом, водородом, металлами-восстановителями и др. Существует много разнообразных способов получения металлов.

Металлургия (от греч. *metallurgéo* — добываю руду, обрабатываю металлы, от *métallon* — рудник, металл и *érgon* — работа) – отрасль промышленности, задача которой заключается в получении металлов из руд или отходов производств. Metallurgy подразделяют на черную и цветную. Черная металлургия составляет производство чугуна, стали и ферросплавов. Цветная металлургия включает производство цветных и редких металлов и их сплавов. Возникновение металлургии относятся к глубокой древности.

Все многообразие способов получения металлов можно классифицировать следующим образом: пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические процессы.

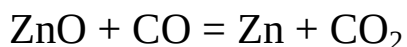
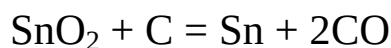
Пирометаллургические методы

Пирометаллургия (от греч. *pyr* — огонь и *Metallurgy* — совокупность металлургических процессов, протекающих при

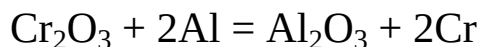
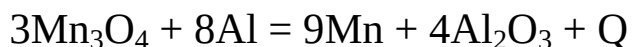
высоких температурах. Пирометаллургия — основная и старейшая область металлургии. С древних времён до конца 19 в. производство металлов базировалось почти исключительно на пирометаллургических процессах.

Пирометаллургическим способом получают основную часть меди, свинца, никеля, титана и других важнейших металлов.

Сравнительно мало активные металлы(железо, цинк, свинец, медь и др.) получают из оксидов восстановлением углеродом. В этом случае метод называется карботермией. Особое значение карботермия имеет для получения сплавов на основе железа (чугуна и сталей).

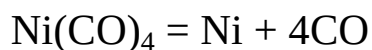
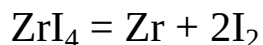
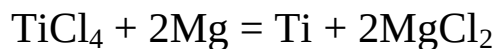


В качестве восстановителей в пирометаллургии используются некоторые металлы. Восстановление металлов из их соединений более активными металлами называется металлотермией. В качестве металлов-восстановителей применяются магний, кальций, алюминий и др., данные реакции протекают при высоких температурах. Если в качестве металла-восстановителя применяется порошкообразный алюминий, тогда процесс называется алюминотермией. Таким способом получают марганец, хром:

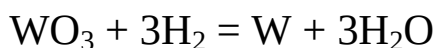
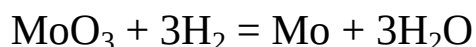


Некоторые металлы получают металлотермическим восстановлением хлоридов металлов. Например, титан получают

главным образом восстановлением его тетрахлорида магнием(металлотермия):



Для получения некоторых металлов, например вольфрама, молибдена, кобальта, железа и др., в качестве восстановителя используется водород:

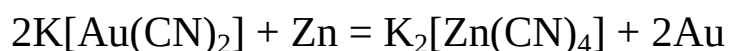
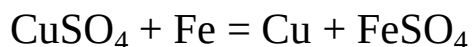
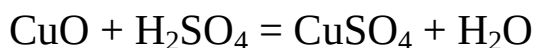
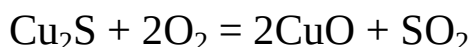


Гидрометаллургический метод

В гидрометаллургии восстановление металлов из руд осуществляется без применения высоких температур. Гидрометаллургия (от *Гидро...* и *Металлургия*) — извлечение металлов из руд, концентратов и отходов различных производств водными растворами химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов. Данный метод заключается в извлечении металлов из руды с использованием химических реакций. Гидрометаллургический метод применяется для извлечения металлов из сырья с низким содержанием металла и не поддающегося переработке другими методами.

К достоинством гидрометаллургии относится также возможность разделения близких по свойствам металлов(циркония и гафния, ниобия и тантала, смесей редкоземельных металлов).

Применения гидрометаллургических методов во многих случаях существенно снижает загрязнения окружающей среды вредными отходами. Так, все большее значение приобретает прямая переработка сульфидных концентратов меди, никеля, цинка, свинца и др. без обжига (обжиг приводит к выделению SO_2 , который при выбросе в атмосферу загрязняет окружающую среду).



При гидрометаллургических методах металл, входящий в состав руды, переводят в водный раствор подходящим реагентом, а затем с помощью той или иной химической реакции извлекают металл из этого раствора.

Гидрометаллургический метод применяют для получения серебра, золота, платиновых металлов, радиоактивных металлов(уран, торий), многих редких металлов и некоторых цветных металлов(медь, никель, кобальт, олово и др.).

Электрометаллургические методы – это получение металлов с помощью электролиза из растворов или из расплавов соединений металлов.

Общие свойства

Положение металлов в периодической таблице

Если в периодической таблице элементов Д.И.Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то слева внизу по диагонали будут находиться элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных подгрупп), а справа вверху – элементы-неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Be , Al , Ti , Ge , Nb , Sb и др.), обладают двойственным характером.

К элементам - металлам относятся s - элементы I и II групп, все d - и f - элементы, а также p - элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge , Sn , Pb), V (Sb , Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы – металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Общие свойства металлов

Виды кристаллических решеток:

атомная

ионная

металлическая

Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними передвигаются относительно свободные электроны.

Общие физические свойства

Объясняются особым строением кристаллической решетки - наличием свободных электронов ("электронного газа").

1) Пластичность - способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы. В ряду — Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe = уменьшается.

2) Блеск, обычно серый цвет и непрозрачность. Это связано со взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света.

3) Электропроводность. Объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному

под влиянием небольшой разности потенциалов. В ряду - Ag, Cu, Al, Fe = уменьшается. При нагревании электропроводность уменьшается, т.к. с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение "электронного газа".

4) Теплопроводность. Закономерность та же. Обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность - у висмута и ртути.

5) Твердость. Самый твердый – хром (режет стекло); самые мягкие – щелочные металлы – калий, натрий, рубидий и цезий – режутся ножом.

6) Плотность. Она тем меньше, чем меньше атомная масса металла и чем больше радиус его атома (самый легкий - литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$); самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$). Металлы, имеющие $\rho < 5 \text{ г/см}^3$ считаются "легкими металлами".

7) Температуры плавления и кипения. Самый легкоплавкий металл – ртуть (т.пл. = -39°C), самый тугоплавкий металл – вольфрам ($t^\circ \text{ пл.} = 3390^\circ\text{C}$).

Металлы с $t^\circ \text{ пл.}$ выше 1000°C считаются тугоплавкими, ниже – низкоплавкими.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Где проходит граница между металлами и неметаллами в Периодической системе? Как и почему изменяются металлические свойства химических элементов в периодах и в группах?
2. В чем состоит главное и наиболее общее химическое свойство металлов? Объяснение иллюстрируйте уравнениями реакций.
3. Почему атомы металлов (сравнительно с неметаллами) легко отдают валентные электроны, переходят в положительно заряженные ионы и являются восстановителями? Приведите примеры реакций металлов с неметаллами, водой, щелочами, кислотами и солями.

4. При реакции с водой одновалентного металла массой 15,6 г выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите, какой это металл.
5. По какому признаку составлен электрохимический ряд напряжений металлов? Приведите этот ряд и опишите его свойства.
6. Напишите продукты возможных реакций, объясните возможность их протекания: а) $\text{Zn} + \text{HCl} =$ б) $\text{Ag} + \text{HCl} =$ в) $\text{Zn} + \text{FeSO}_4 =$ г) $\text{Cu} + \text{FeSO}_4 =$
7. Приведите примеры получения металлов пирометаллургическим и гидрометаллургическим методами, напишите уравнения соответствующих реакций.
8. При действии на смесь меди и железа массой 20 г избытком соляной кислоты выделилось 5,6 л газа (н.у.). Определить массовые доли металлов в смеси.
9. При действии смеси порошков железа и цинка массой 9,3 г на избыток раствора хлорида меди (II) образовалось 9,6 г меди. Определите состав исходной смеси.
10. Какой объем 15%- го раствора серной кислоты ($\rho = 1,10$) потребуется для реакции с 24,3 г магния?

**14-тема. Электрохимический ряд активности металлов.
Вычисление электродного потенциала металлов на
основании уравнения Нернста. Электродный потенциал.
Стандартный электродный потенциал. Гальванические
элементы**

Электрохимические процессы

Электрохимические процессы, как и окислительно-восстановительные реакции (ОВР), связаны с изменением степени окисления веществ, участвующих в реакции. Основное отличие ОВР

от электрохимических процессов заключается в том, что процессы восстановления и окисления пространственно разделены и перенос электронов может быть зафиксирован как некоторый ток (в гальваническом элементе, при коррозии) или, наоборот, электрохимический процесс может происходить за счет внешнего источника тока (электролиз).

В любом случае для протекания электрохимической реакции необходима электрохимическая цепь, существенными компонентами которой являются электроды и электролит (водный или неводный).

Под электродами обычно понимают или собственно некий проводник или систему, состоящую из проводника, погруженного в раствор электролита. При контакте металлического проводника с раствором электролита на его поверхности возникает некий заряд, за счет переноса электронов, что приводит к возникновению разности электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Эта разность называется электродным потенциалом.

Абсолютную величину электродного потенциала отдельного электрода измерить невозможно, поэтому измеряют всегда разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения, т.е. составляют электрохимическую цепь. В качестве электродов сравнения для водных сред используют хлорсеребряный или обратимый водородный электрод сравнения. Последний представляет собой платинированную

(электрохимическим способом осажденную на платиновую пластину) платину, погруженную в раствор кислоты (серной, соляной) с активностью ионов водорода равной 1, через который продувают водород при давлении 101кПа. В системе устанавливается равновесие



Потенциал этого равновесия в указанных условиях принят равным нулю при любых температурах.

Табличные значения стандартных электродных потенциалов (E_0) приведены относительно обратимого водородного электрода. Эти значения нормированы на один электрон и их относят к процессу восстановления:



В практических работах в качестве электрода сравнения чаще, чем водородный, используют хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, электролитически покрытую AgCl, помещенную в насыщенный раствор KCl.

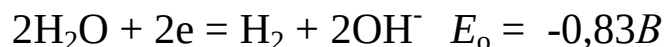
Стандартные электродные потенциалы металлов и водорода, расположенные в порядке их возрастания, составляют ряд стандартных электродных потенциалов металлов, или электрохимический ряд напряжений металлов. Ряд электродных потенциалов дает полезные знания:

1.Металлы, имеющие значения электродного потенциала меньше, чем у водорода, могут растворяться с выделением водорода в кислотах, анионы которых не являются окислителями.

2.Металлы, имеющие большее, чем у водорода, значение стандартного электродного потенциала могут встречаться в природе в самородном виде.

3.Металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала могут вытеснять металлы с большим значением электродного потенциала из растворов их солей.

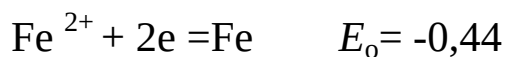
4.Металлы, имеющие электродный потенциал меньше, чем потенциал реакции



в стандартных условиях могут растворяться в воде с выделением водорода.

Под гальваническим элементом понимают единичные ячейки химических источников тока, предназначенных для однократного электрического разряда. Гальванический элемент представляет собой два электрода различной природы и электролит. Максимальная разность потенциалов этих электродов в отсутствие электрического тока называется электродвижущей силой (э.д.с.) гальванического элемента. Э.д.с. может быть рассчитана как разность равновесных потенциалов этих электродов.

Для гальванического элемента, составленного из железного и медного электродов э.д.с. будет равна:



$$\text{э.д.с.} = +0,34 - (-0,44) = 0,77\text{В},$$

Электрические потенциалы на фазовых границах. При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод - жидкость возникает т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди (рис. 14.1).

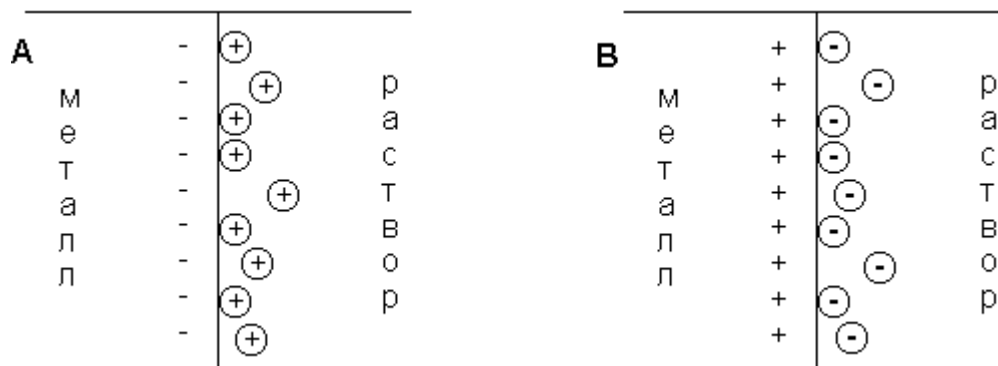


Рис. 14.1 Схема двойного электрического слоя на границе электрод - раствор

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве - образуется двойной электрический слой.

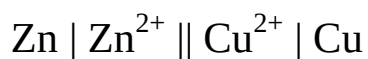
Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС Φ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое C_0 . При погружении медного электрода в раствор CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:

1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 14.1А).
2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} (рис. 14.1В).
3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента.
Гальванический элемент - система, в которой химическая энергия окислительно - восстановительного процесса превращается в электрическую, названный в честь Луиджи Гальвани. При этом

процессы окисления и восстановления в системе пространственно разделены.

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля - Якоби, состоящий из двух полуэлементов - цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа - например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов - электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае - цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие - на цинковом



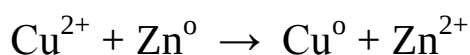
Луиджи Гальвани

$$\begin{aligned}\text{Zn}^0 &\rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \\ \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- &\rightarrow \text{Cu}^0\end{aligned}$$

The diagram illustrates a Daniell cell, a type of electrochemical cell. It consists of two half-cells separated by a porous membrane. The left half-cell contains a zinc (Zn) electrode, labeled "Анод" (Anode) and marked with a minus sign (-). The electrolyte in this half-cell is zinc sulfate (ZnSO₄). The right half-cell contains a copper (Cu) electrode, labeled "Катод" (Cathode) and marked with a plus sign (+). The electrolyte in this half-cell is copper sulfate (CuSO₄). An external circuit connects the two electrodes, with a light bulb symbol indicating the flow of electrons (e⁻) from the anode to the cathode. The membrane separates the two solutions and allows for the movement of ions to maintain charge balance: Zn²⁺ ions move from the anode compartment to the cathode compartment, and SO₄²⁻ ions move from the cathode compartment to the anode compartment. The diagram also shows Zn²⁺ ions being released from the anode and Cu²⁺ ions being reduced at the cathode.

Рис. 14.2. Гальванический элемент Даниэля - Якоби

При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа - катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Таким образом, гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества q :

$$da = \Delta\phi \cdot dq \quad (14.1)$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

Понятие о потенциале электрода. Уравнение Нернста

Электродный потенциал. Уравнение Нернста. ЭДС гальванического элемента E удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов - электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета - точно известный электродный потенциал какого - либо электрода. Электродным потенциалом электрода $E_{\text{э}}$ называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод - раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).



Электродный потенциал - разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли.

Стандартный электродный потенциал E_0 - разность потенциалов между системой металл/раствор соли металла и стандартным водородным электродом, измеренная в стандартных условиях ($p - 1 \text{ атм.}$, $T - 25^\circ\text{C}$, концентрации всех ионов 1 M).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь F - постоянная Фарадея, z - заряд иона):

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (14.2)$$

В уравнении Нернста E° - стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина E° есть мера



Джон Даниэль

способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде

при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят - более

положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчёт ЭДС элемента Даниэля - Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \quad (14.3)$$

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] \quad (14.4)$$

$$E_{\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \quad (14.5)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] - E^{\circ}_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \quad (14.6)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (14.7)$$

Как видно из уравнения (14.7), ЭДС элемента Даниэля - Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} \quad (14.8)$$



Мориц Якоби

Анализируя уравнение (14.7), можно определить предел необратимой работы гальванического элемента.

Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$ становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при $E = 0$ (т.е. $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_a$) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение (14.7) объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей - гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями $a_1 > a_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = E_1 - E_2 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (14.9)$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе - это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

Определение электродвижущей силы

Электродвижущая сила гальванического элемента зависит от химических и физических свойств веществ, его составляющих, и не зависит ни от формы и размеров элемента, ни от его внутреннего устройства. Но внутреннее устройство и размеры отдельных частей элемента имеют большое влияние на его внутреннее сопротивление, так как оно зависит от расстояния между полюсами (при уменьшении этого расстояния внутреннее сопротивление элемента уменьшается), от размера погруженной в жидкость поверхности полюсов (при увеличении этой поверхности внутреннее сопротивление уменьшается), от химического состава жидкости элемента. Внутреннее сопротивление гальванических элементов не является постоянным и по мере работы элемента оно постепенно возрастает.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности его электродных потенциалов: $E = E_1 - E_2$, где E - электродвижущая сила элемента, а E_1 и E_2 - электродные потенциалы. Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя, но

можно определить электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов, причем потенциал одного из них условно принять равным нулю. Безусловно, при этом измеряют не абсолютную величину электродного потенциала, а его относительное значение. В качестве электрода с нулевым потенциалом принят нормальный водородный электрод, представляющий собой пластинку с нанесенной на нее мелко раздробленной платиной (платиновая чернь), погруженную в раствор серной кислоты (рис. 14.3).

Через раствор пропускают газообразный водород, который адсорбируется платиной, тогда водородный электрод ведет себя так, как если бы водород был твердым металлом, опущенным в раствор, содержащий его ионы.

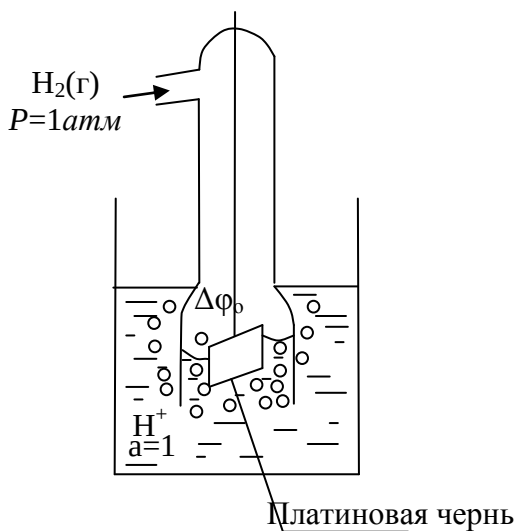


Рис. 14.3. Схема стандартного водородного электрода

Что касается платины, то она является носителем этого водорода и проводником электронов.

В водородном электроде происходит реакция



Вполне аналогичная реакция, протекающим на поверхности металлических электродов, обратимых относительно катиона. Платина здесь играет роль только инертного проводника и может быть заменена палладием, иридием, золотом или некоторыми другими металлами. Электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, от давления водорода в растворе, от давления водорода в газовой фазе и от температуры. При постоянном давлении $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+},$$

Можно показать, что для другого давления p_{H_2}

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} (\ln a_{\text{H}^+} - 1/2 \ln p_{\text{H}_2})$$

Водородный электрод может применяться при любых давлениях водорода, при любых концентрациях ионов водорода в растворе и при любых температурах. Электродный потенциал его зависит от условий, при которых он работает.

Нормальным водородным электродом считают такой, в котором платина погружена в раствор серной кислоты, содержащий 1 г-ион водорода на 1 л и когда газообразный водород, адсорбируемый платиной, поступает в электрод под давлением в 1 атм. Если такой электрод соединить с другим электродом, то измеренная электродвижущая сила будет потенциалом другого электрода. Так,

электродвижущую силу элемента, составленного из водородного и цинкового электродов, определяют уравнением:

$$E = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

Стандартный электродный потенциал водорода и металлов.

Потенциал стандартного водородного электрода при стандартных условиях (101 325 Па, 298 К) принят равным 0,00В. Так как значение стандартного водородного электрода будет иметь более положительное число, чем потенциал водородного электрода 0,1М растворах кислот, то он будет являться катодом, а кислотные электроды - анодами.

Стандартный водородный электрод является эталоном, относительно которого ведется определение электродного потенциала всех существующих электродов.

Для определения ЭДС гальванического элемента необходимо из потенциала катода вычесть потенциал анода, т. е. при вычислении ЭДС элемента меньший электродный потенциал вычитается из большего (в алгебраическом смысле), получим:

$$\text{ЭДС} = E_{(\text{катод})} - E_{(\text{анод})}$$

Электронные потенциалы рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg c$$

где, E_0 - стандартный электродный потенциал электрода; n - число электронов, принимающих участие в процессе; c - концентрация ионов электрода в растворе.

Пример. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, из которых один стандартный. В какой из перечисленных растворов следует погрузить другой электрод для получения наибольшей э. д. с.: а) 0,1 М HCl; б) 0,1 М CH₃COOH; в) 0,1 М H₃PO₄?

Решение.

Чем меньше численное значение логарифма, тем больше получается значение члена $\frac{0,059}{n} \lg c$. Так как CH₃COOH является более слабым электролитом, нежели HCl и H₃PO₄, то при равных концентрациях раствор в нём будет содержать меньше число ионов водорода (c будет иметь меньшее численное значение). Член $\frac{0,059}{n} \lg c$, следовательно, будет иметь большее численное значение, т.е. анод в растворе CH₃COOH будет более электроотрицательный, чем в растворах HCl и H₃PO₄, потому что увеличится разница между значениями потенциалов катода и анода [$E_{(катод)} - E_{(анод)}$], ЭДС гальванического элемента увеличится.

Стандартный потенциал электрода E^0 - это ЭДС системы, составленный из этого электрода в стандартных условиях ($a_{ок} = a_{ред} = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$) и стандартного водородного электрода.

Стандартный потенциал зависит от природы электрода и природы растворителя.

Стандартные потенциалы в водородной шкале для многих электродов сведены в таблицы и широко используются в электрохимии (Табл.14.1).

Использование таблицы стандартных потенциалов:

1) Для расчета равновесного потенциала по уравнению Нернста.

Например, для цинкового электрода

$$E_p = - 0,76 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}},$$

Таблица 14.1

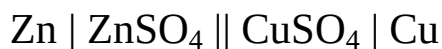
Стандартные потенциалы

Электрод	Электродная реакция	E°, B
Na^{+} / Na	$Na^{+} + e \leftrightarrow Na$	- 2,71
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	- 0,76
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	- 0,44
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	- 0,40
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	- 0,25
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	- 0,14
$2H^{+} / H_2$	$H^{+} + e \leftrightarrow 1/2H_2$	0,00
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,34
OH^{-} / O_2	$1/2O_2 + H_2O + 2e \leftrightarrow 2OH^{-}$	+0,40
$2Cl^{-} / Cl_2$	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^{-}$	+1,36

2) Для правильной записи элементов и определения направления реакции в них.

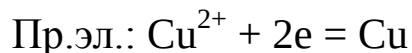
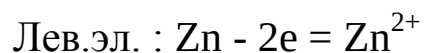
Согласно Международной конвенции справа записывают электрод с более положительным потенциалом, а слева - с более отрицательным.

В качестве примера рассмотрим, систему, состоящую из меди, цинка и растворов, содержащих их ионы:



$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = + 0,34B; \quad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76B;$$

Процессу окисления на левом электроде соответствует реакция восстановления на правом.



Суммарное уравнение в элементе: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

3) Для определения константы равновесия.

На примере той же системы: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ рассчитаем ее стандартную ЭДС:

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

Константа равновесия суммарной реакции: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Тогда в соответствии с уравнением $E_o = RT/zF \ln K_p$

$$1,1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \qquad \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2,2}{0,059}} = 10^{37}$$

В условиях равновесия отношение концентраций ионов цинка и меди в растворе должно быть равным 10^{37} .

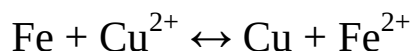
Если взятые концентрации не равны равновесным, то в элементе самопроизвольно пойдет процесс в сторону достижения равновесных концентраций.

Следовательно, знание стандартных потенциалов позволяет оценить те концентрации, до достижения которых один металл будет вытеснять другой металл (или водород) из раствора его ионов. В общем случае:

$$K_p = \frac{a_{M_1}^{v_1}}{a_{M_2}^{v_2}} = 10^{\frac{Z}{0,059}(E_2^o - E_1^o)}$$

Отношение равновесных концентраций тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов. Причем металл с более отрицательным будет вытеснять из раствора металл с более положительным потенциалом и это вытеснение тем полнее, чем дальше расположены друг от друга металлы в таблице стандартных потенциалов.

На этом свойстве основан контактный способ очистки растворов путем *цементации* одного металла другим. Например, промышленный раствор для электрорафинирования никеля получается при анодном растворении чернового никеля и содержит много ионов меди. Очистка от меди происходит путем цементации ее железом - в раствор при перемешивании засыпается железный порошок или крупка. Возникает обменная реакция (цементации):



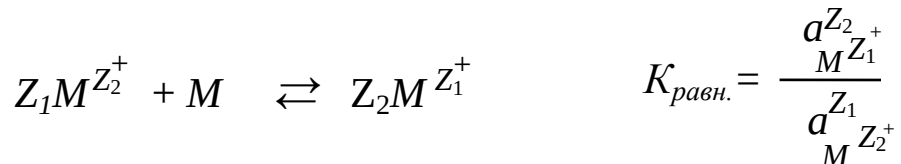
она пойдет до наступления равновесия, при котором потенциалы соответствующих электродов становятся равными.

$$0,34 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

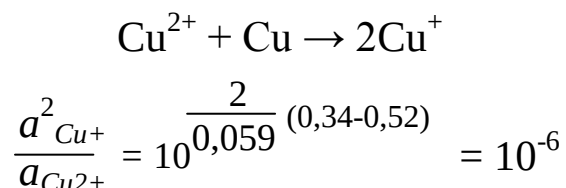
$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,34 + 0,44 = 0,78 \text{ В}; \quad \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,78}{0,059}} = 10^{26}$$

Практически полная очистка раствора от ионов меди.

Если металл находится в растворе, содержащем ионы этого металла разной степени окисления, то, используя стандартные потенциалы, можно рассчитать равновесные концентрации этих ионов.



Например, для системы $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Cu}$, где протекает реакция:



Таким образом, если медь находится в равновесии с раствором, содержащим ее ионы, концентрация ее одновалентных ионов в 10³ раз меньше, чем двухвалентных.

Поскольку электрохимические реакции идут с заметной скоростью при концентрациях не ниже $10^{-8} - 10^{-10} \text{ M}$, применение термодинамических уравнений к электрохимическим реакциям имеет смысл в растворах с концентрацией не ниже 10^{-6} M .

Расчет константы равновесия позволяет правильно выбрать реактив для проведения титрования в аналитической химии. Например, растворы солей олова (II) применяют для количественного определения ионов Fe^{3+} . В равновесном состоянии, как это следует из стандартных потенциалов, почти все растворенное железо будет присутствовать в форме Fe^{2+} .

$$\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}} = 10^{\frac{2(0,15 - 0,77)}{0,059}} = 10^{-20,7}$$

Для *создания* ХИТов с целью получения максимально возможной ЭДС необходимо брать электроды как можно дальше отстоящие друг от друга в таблице стандартных потенциалов. Однако это не всегда возможно сделать, так как не все электроды термодинамически устойчивы.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Что такое электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, э.д.с.? Как зависит электродный потенциал от концентрации, температуры?
2. Что такое гальванический элемент?
3. Рассчитайте по уравнению Нернста (15.2) теоретическое значение электродного потенциала пары $\text{Fe(II)} \mid \text{Fe(III)}$ для каждого случая
4. Рассчитайте теоретическое э.д.с. гальванического элемента, составленного из: $\text{Fe(II)} \mid \text{Fe(III)}$ (Pt) и хлорсеребряного электрода. Потенциал хлорсеребряного электрода $E = +0,22\text{В}$.
5. Сравните измеренное э.д.с. электрохимической цепи $\text{Fe(II)} \mid \text{Fe(III)}$ (Pt) || $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ с теоретическим. Подчиняется полученная вами зависимость уравнению Нернста?
6. Составьте электрохимическую цепь для измерения стандартного электродного потенциала свинца.
7. Составьте уравнения реакций взаимодействия кальция с сульфатом цинка, соляной кислотой, водой.
8. Изобразите схему цинково- оловянного гальванического элемента и рассчитайте его э.д.с. при концентрациях: $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01\text{М}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,1\text{М}$.

9. Рассчитайте величину электродного потенциала цинка в 0,01 М растворе сульфата цинка, по отношению к хлорсеребряному электроду в насыщенном растворе гидроксида цинка

15-тема. Понятие об электролизе. Электролиз и законы электролиза

План:

1. Понятие об электролизе.
2. Электролиз и законы электролиза
3. Электролиз, растворов солей и расплавов

Опорные слова и выражения: электролиз, электролиз растворов солей и расплавов, электрод, анод, катод, восстановительная активность, окислительная активность, процессы на катоде, процессы на аноде, окисление, восстановление, электролиз с растворимым анодом, электролизер, электролиз с нерастворимым анодом.

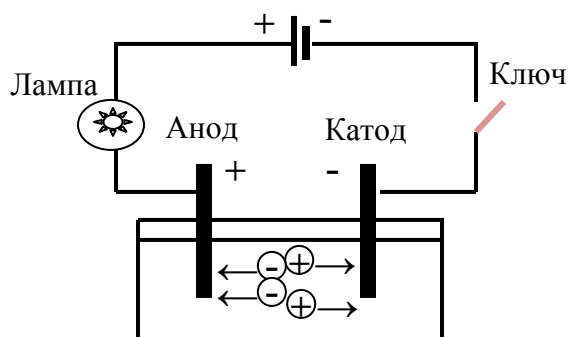
Электролиз и законы электролиза

16.1. Электролиз, растворов солей и расплавов

Электролиз - физико- химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита (Рис.16.1).

При электролизе растворов нужно учитывать возможность разряда на электродах нейтральных молекул растворителя - воды:





Анод – это положительно заряженный электрод – он обозначается $A(+)$ Катод – это отрицательно заряженный электрод – он обозначается $K(-)$

Рис. 16.1. Перемещение ионов в электролите под действием электрического поля

В растворе электролита кроме ионов, получившихся при его диссоциации, присутствуют еще и молекулы воды, а также ионы H^+ и OH^- (Рис. 16.2).

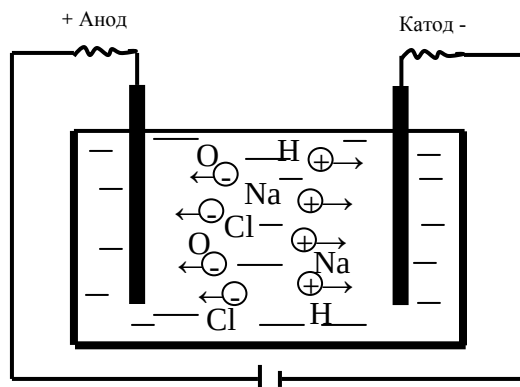


Рис. 16.2. Электролиз растворов

Возможность протекания электродной реакции разряда ионов металла или молекул воды определяется значением электродного потенциала. Если стандартный электродный потенциал реакции разряда металла

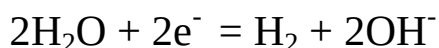


имеет положительное значение, то в стандартных условиях на катоде будет выделяться металл. Если E_0 реакции (5.1) меньше, чем

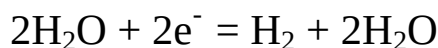
потенциал реакции разряда воды ($-0,83В$), то на катоде выделяется только водород. В остальных случаях параллельно протекают оба процесса.

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Au

1) Если металл стоит до *Mn*, то восстанавливается ионы водорода



2) Если металл, который расположен в ряду напряжений (после *Al* и до *H₂*), то будут протекать два процесса: восстановление металла и ионов водорода



3) Если металл (стоит в после *H₂*), то восстанавливаются ионы металла

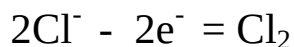


Последовательность разрядки анионов на аноде зависит от природы аниона:



→
Восстановительная активность анионов усиливается

1) При электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) окисляются анионы кислотных остатков (Рис. 16.3).



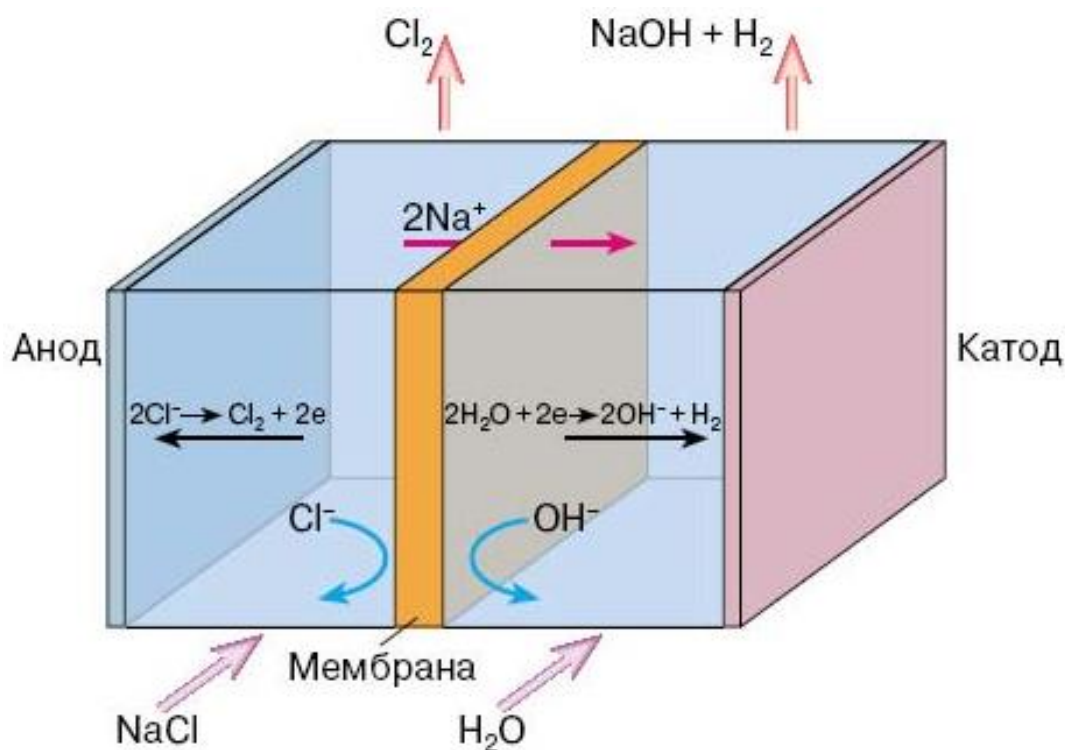
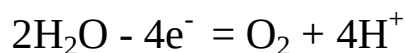
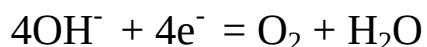


Рис. 16.3. Электролиз растворов солей бескислородных кислот

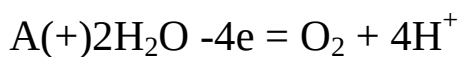
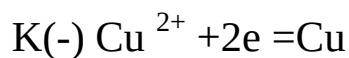
- 2) При электролизе растворов солей кислородсодержащих кислот и фторидов выделяются кислород



- 3) При электролизе растворов щелочей окисляются гидроксид-ионы

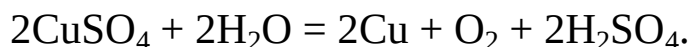


При электролизе раствора CuSO_4



на катоде выделяется медь. На аноде выделяется кислород, а в растворе накапливается кислота.

Суммарное уравнение



Электролиз - это физико - химический окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворах или расплавах электролитов под действием электрического тока, заключающийся в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ - продуктов вторичных реакций на электродах.

процесс на катоде К(-): катион принимает электроны и восстанавливается;

процесс на аноде А(+): анион отдает электроны и окисляется.

Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе, на примере хлорида натрия. При сильном нагревании твердый хлорид натрия плавится. Полученный расплав содержит подвижные ионы натрия и хлора, освободившиеся из кристаллической решетки, и поэтому проводит электрический ток. Если в расплав опустить угольные электроды, присоединенные к источнику тока, ионы приобретают направленное движение: катионы Na^+ движутся к отрицательно заряженному электроду - катоду, анионы Cl^- - к положительно заряженному электроду - аноду (Рис.16.4).

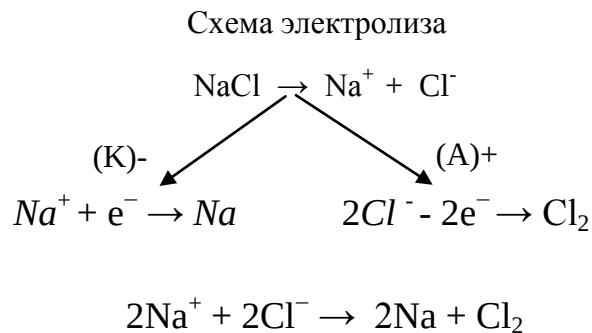
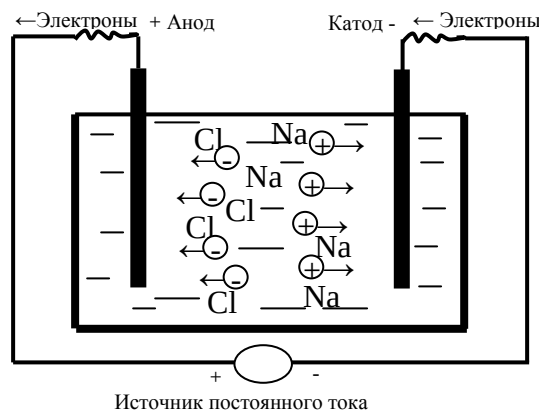
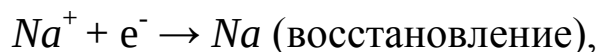
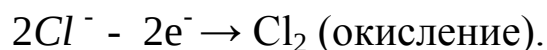


Рис.16.4. Электролиз расплава хлорида натрия

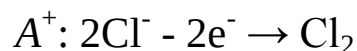
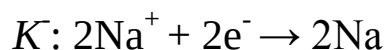
На катоде ионы Na^+ получают электроны и восстанавливаются до металла:



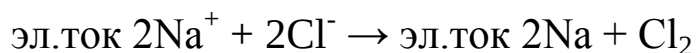
а на аноде ионы Cl^- отдают электроны и окисляются до свободного хлора:



Таким образом, в результате процесса электролиза расплав хлорида натрия разлагается на простые вещества:



Суммарное уравнение электролиза:



Гемфри Дэви
(1778-1829)

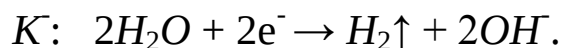
Электролиз отличается от обычных окислительно- восстановительных реакций. При электролизе полуреакции

разделены в пространстве: восстановление происходит только на катоде, а окисление - на противоположном электроде - аноде.

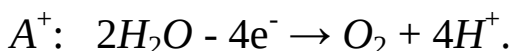
Окислительное и восстановительное действие электрического тока намного сильнее действия обычных химических веществ. Только с помощью тока ученым удалось получить наиболее активные простые вещества - натрий, калий и фтор. Пионером в использовании электрического тока в химии был английский ученый Гемфри Дэви. В

первые годы XIX века увлекся изучением действия электрического тока на различные вещества, в том числе на расплавленные соли и щелочи. Подвергая электролизу расплавы различных соединений, он открыл восемь неизвестных до него химических элементов.

Электролиз растворов электролитов. В водных растворах процессы электролиза осложняются присутствием воды, которая проявляет двойственную природу: она может проявлять свойства и окислителя, и восстановителя. На катоде вода может принимать электроны, и тогда атомы водорода в ней будут восстанавливаться до газообразного водорода:



На аноде вода может отдавать электроны, при этом атомы кислорода будут окисляться до газообразного кислорода:



Другими словами, при электролизе растворов электролитов (чаще всего солей) на катоде и аноде протекают конкурирующие процессы: катионы металла Me^{+n} конкурируют с катионами водорода H^+ , а анионы кислотных остатков An^{n-} конкурируют с анионами гидроксильных групп $(OH)^-$. Рассмотрим подробнее процессы, протекающие на электродах.

Закономерности процессов на катоде. На отрицательно заряженном электроде - катоде, происходит восстановление катионов, которое не зависит от материала катода, из которого он сделан, но зависит от активности металла, т.е. от положения металла в

электрохимическом ряду напряжения (ЭХР). (Сравниваем окислительную способность, то есть способность принимать электроны, ионов металлов и иона водорода) (табл.16.1).

Таблица 16.1

Окислительные способности ионов металлов и иона водорода

Li K Ca Na Mg Al	Mn Zn Fe Ni Sn Pb	Cu Hg Ag Pt Au
$Me + ne^{-} \neq$ $2H_2O + 2e^{-} = H_2 + 2OH^{-}$	$Me^{+n} + ne^{-} = Me^0$ $2H_2O + 2e^{-} = H_2 + 2OH^{-}$	$Me^{+n} + ne^{-} = Me^0$
На катоде всегда восстанавливаются молекулы воды	На катоде могут восстанавливаться и ионы металла, и воды в зависимости от плотности тока, T и концентрации соли	На катоде всегда восстанавливаются ионы металлов

Если соль образована активным металлом, стоящим в ряду напряжения до марганца, на катоде не восстанавливаются катионы металла, а происходит восстановление воды с выделением газообразного водорода.

Если металл, образующий соль средней активности (после алюминия, но до водорода), то на катоде возможны два конкурирующих процесса: и восстановление воды, и восстановление катионов металла. Преобладание того или иного процесса зависит от плотности тока, температуры и концентрации соли.

Легче всего принимаю электроны неактивные металлы (стоящие в ЭХР после Н), поэтому они легко восстанавливаются на катоде до простого вещества - металла.

Закономерности процессов на аноде. Процесс на положительно заряженном электроде - аноде зависит от материала анода и от природы аниона. При электролизе растворов электролитов на аноде происходит окисление анионов. Образующийся продукт зависит от восстановительной активности аниона кислотного остатка.

Таблица 16.2

Электролиз с участием растворимых и нерастворимых анодов

Анод	Кислотный остаток	
	Бескислородный Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	кислородсодержащий NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^-
	на аноде окисляются ионы кислотного остатка	на аноде окисляются молекулы воды
нерастворимый	Окисление аниона (кроме фторидов): $\text{Acm}^- - \text{me}^- = \text{Ac}^0$	В щелочной среде: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ В кислой, нейтральной среде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$
растворимый	Окисление металла анода: $\text{Me}^0 - \text{ne}^- = \text{Me} + \text{n}$ анод раствор	

Ряд восстановительной активности анионов (уменьшается). По способности окисляться анионы располагаются в следующем порядке:



Анод может быть растворимым и нерастворимым (инертным).

1. Растворимый анод при электролизе, как правило, растворяется с образованием катионов металла анода.
2. На нерастворимом аноде, если кислотный остаток соли бескислородный (кроме фторидов), происходит окисление аниона до простого вещества - неметалла.
3. Если в состав соли входит остаток кислородсодержащей кислоты, то на аноде происходит окисление воды и выделяется кислород (табл. 16.2).

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Что такое электролиз? Какие процессы включает в себя электролиз?
2. Какие процессы протекают при электролизе на катоде и аноде?
3. Какова последовательность разрядки ионов на катоде и аноде?
4. В чем различие процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодом?
5. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора хлорида железа(II): а) на угольных электродах; б) с железным анодом?
6. Какие металлы можно получить путем электролиза водных растворов их солей? Какие металлы нельзя получить таким способом?
7. Электролизом каких соединений, и при каких условиях можно получить металлы: K, Ca, Al?

8. Почему потенциалы разложения кислот: H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и щелочей NaOH , KOH очень близки по значениям (1,67-1,70 В)?

9. Имеется смесь солей с равной концентрацией катионов в растворе. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого из них: а) Na^+ , Sn^{2+} , Au^{3+} ; б) Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ; в) Mg^{2+} , Cr^{3+} , Au^{3+} ; г) Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ca^{2+} ; д) Mn^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} ?

10. Проводится электролиз раствора гидроксида натрия. Будет ли меняться во времени: а) количество щелочи; б) концентрация раствора? Почему? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

16-тема. Коррозия металлов и методы её предотвращения. Способы предотвращения коррозии металлов. Активаторы и ингибиторы коррозии

План:

1. Понятие о коррозии металлов. Типы коррозии
2. Способы предотвращения коррозии металлов
3. Активаторы и ингибиторы коррозии

Опорные слова и выражения: *Коррозия, окислительно-восстановительны процессы, химическая коррозия, газовая коррозия, жидкостная коррозия, электрохимическая коррозия, виды коррозии металлов, анодные и катодные процессы, оксидирование, фосфатирование, азотирование, воронение стали, цементация, предотвращение коррозии.*

18.1. Коррозия металлов и их разновидности

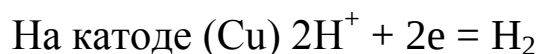
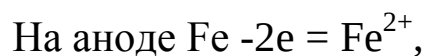
Материалы из металлов под химическим или электрохимическим воздействием окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией. Коррозия

металлов вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит в негодность металлические материалы.

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. Коррозия - окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся переходом металла в ионное состояние.

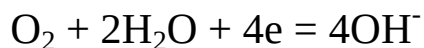
Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется электрохимической коррозией.

В атмосферных условиях роль электролита играет водяная пленка на металлической поверхности, в которой растворены электропроводящие примеси. Electroдами являются сам металл и содержащиеся в нем примеси. В таком гальваническом элементе примеси, имеющие большее значение электродного потенциала играют роль катода, а сам металл является анодом. На катоде обычно выделяется водород из молекул или ионов среды, а анод растворяется, т.е. подвергается коррозии. Например, при контакте железа с медью в растворе соляной кислоты образуется гальванический элемент:

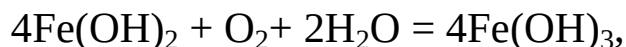
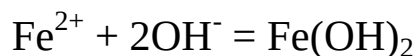


Суммарная реакция $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$,

Если реакция проходит в атмосферных условиях в воде, процесс усложняется другим процессом, связанным с растворенным в электролите кислородом, который на катоде может участвовать в реакции, именуемой кислородной деполяризацией катода



В этом случае ионы железа соединяются с перешедшими в раствор ионами OH^- и окисляются кислородом воздуха,



Последний частично отщепляет воду



Полученное вещество примерно отвечает составу бурой ржавчины.

По характеру защитного действия против электрохимической коррозии различают анодные и катодные покрытия. К анодным относят такие покрытия, в которых покрывающий металл обладает более отрицательным потенциалом, чем защищаемый (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия металлом с большим значением электродного потенциала (луженое, т.е. покрытое оловом железо). Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия.

Катодное покрытие престаёт защищать и усиливает своим присутствием коррозию. Анодное покрытие будет само подвергаться разрушению, продолжая защищать основной металл.

Можно выделить 3 признака, характеризующих коррозию:

Коррозия - это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.

Коррозия - это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы металл - компоненты окружающей среды.

Коррозия - это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла.

Виды коррозии металлов. Наиболее часто встречаются следующие виды коррозии металлов:

- a) Равномерная - охватывает всю поверхность равномерно
- b) Неравномерная
- c) Избирательная
- d) Местная пятнами - корродируют отдельные участки поверхности
- e) Язвенная (или питтинг)
- f) Точечная
- g) Межкристаллитная - распространяется вдоль границ кристалла металла
- h) Растрескивающая
- i) Подповерхностная (Рис.18.1.)

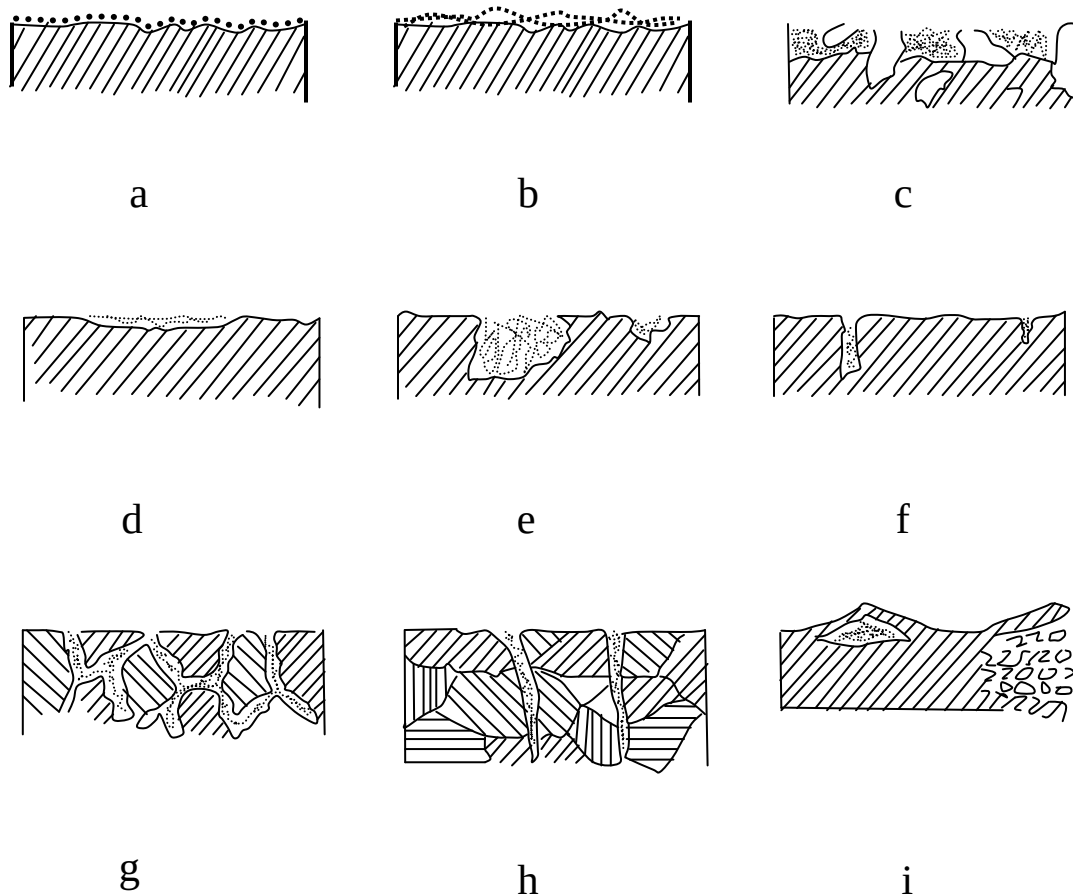


Рис. 18.1. Основные виды коррозии

С точки зрения механизма коррозионного процесса можно выделить два основных типа коррозии: *химическую и электрохимическую*.

Химическая коррозия металлов. Химическая коррозия металлов - это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи, атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь. Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток - это газы, жидкие неэлектролиты.

Химическая коррозия металлов бывает газовой и жидкостной.

Газовая коррозия металлов - это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

Жидкостная коррозия металлов - может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

При химической коррозии скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется сплошностью.

Сплошность такой пленки оценивают величине фактора Пиллинга-Бэдвордса: ($\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}}),$$

где $V_{\text{ок}}$ - объем образовавшегося оксида

$V_{\text{Ме}}$ - объем металла, израсходованный на образование оксида

$M_{\text{ок}}$ - молярная масса образовавшегося оксида

$\rho_{\text{Ме}}$ - плотность металла

n - число атомов металла

$A_{\text{Ме}}$ - атомная масса металла

$\rho_{\text{ок}}$ - плотность образовавшегося оксида

Оксидные пленки, у которых $\alpha < 1$, не являются сплошными и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых $1 < \alpha < 2,5$ являются сплошными и способны защитить металл от коррозии.

При значениях $\alpha > 2,5$ условие сплошности уже не соблюдается, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения.

Ниже представлены значения α для некоторых оксидов металлов (табл.18.1)

Таблица 18.1.

Значения α для некоторых оксидов металлов

металл	Оксид	α	металл	оксид	α
K	K ₂ O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	Na ₂ O	0,55	Ag	Ag ₂ O	1,58
Li	Li ₂ O	0,59	Zr	ZrO ₂	1,60

Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu ₂ O	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Al	Al ₂ O ₂	1,28	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Sn	SnO ₂	1,33	W	WO ₃	3,35
Ni	NiO	1,52			

Электрохимическая коррозия металлов. Электрохимическая коррозия металлов - это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате двух сопряженных процессов:

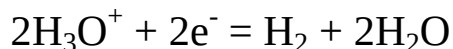
Анодного - металл в виде ионов переходит в раствор.

Катодного - образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются деполяризатором (вещество — окислитель).

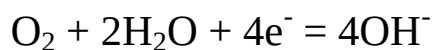
Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией, а вещества способствующие отводу - деполяризаторами.

Наибольшее распространение имеет коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

Водородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде



Кислородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в нейтральной среде



Все металлы, по их отношению к электрохимической коррозии, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

Активные металлы (высокая термодинамическая неустойчивость) - это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы - кадмий ($E^0 = - 0,4 \text{ В}$). Их коррозия возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

Металлы средней активности (термодинамическая неустойчивость) - располагаются между кадмием и водородом ($E^0 = 0,0 \text{ В}$). В нейтральных средах, в отсутствии кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.

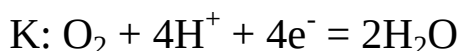
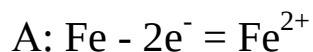
Малоактивные металлы (промежуточная термодинамическая стабильность) - находятся между водородом и родием ($E^0 = +0,8 \text{ В}$). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.

Благородные металлы (высокая термодинамическая стабильность) - золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

Коррозия в растворах электролитов - в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.

Атмосферная коррозия - в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии. Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие - катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.

Почвенная коррозия - в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные - наименее.

Аэрационная коррозия - возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.

Морская коррозия - протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.

Биокоррозия - возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как CO_2 , H_2S и др., способствующие коррозии металла.

Электрокоррозия - происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

18.2. Предотвращение коррозии металлов

Методы защиты от коррозии металла. Основной способ защиты от коррозии металла - это создание защитных покрытий - металлических, неметаллических или химических.

Металлические покрытия. Металлическое покрытие наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более отрицательным потенциалом (более активный), чем защищаемый, то оно называется анодным покрытием. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более положительным потенциалом (менее активный), чем защищаемый, то оно называется катодным покрытием.

Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет

разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк. Цинковое покрытие является в данном случае анодным.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

Неметаллические покрытия. Такие покрытия могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (высокомолекулярные соединения, лаки, краски, битум).

Химические покрытия. В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

оксидирование - получение устойчивых оксидных пленок (Al_2O_3 , ZnO и др.);

фосфатирование - получение защитной пленки фосфатов ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$);

азотирование - поверхность металла (стали) насыщают азотом;

воронение стали - поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;

цементация - получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Изменение состава технического металла также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В этом случае в металл

вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

Электрохимическая защита основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

Протекторная защита - один из видов электрохимической защиты - заключается в следующем.

К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется протектором. Протектор - металл с более отрицательным потенциалом - является анодом, а защищаемое сооружение - катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

Для защиты металлов от коррозии часто химическим или электрохимическим путем формируют на его поверхности защитную оксидную пленку. Для алюминия используют электрохимический способ: анодирование. Для железа, применяют, например, кипячение в растворе солей фосфорной кислоты или в азотной кислоте.

Предотвращение сплошной коррозии, защищая поверхность металла. Сплошная коррозия является одним из видов коррозии, которая возникает однородным способом на открытой поверхности металла. В этом типе коррозии вся поверхность металла подвержена коррозии и, таким образом, коррозия проходит с одинаковой скоростью. Например, если незащищенная железная крыша систематически подвергается воздействию дождя, вся поверхность крыши будет вступать в контакт с примерно одинаковым количеством воды и, таким образом, будет разъедаться с равномерной скоростью. Самый простой способ защиты от сплошной коррозии - поставить защитный барьер между металлом и разъедающим агентом. Этого можно избежать большим разнообразием методов, применением краски, масляного герметика или электрохимическим решением типа гальванического цинкового покрытия.

Предотвращение гальванической коррозии путем остановки ионного потока из одного металла в другой. Это одна из важных форм коррозии, которая может произойти, независимо от физической силы металлов, участвующих в электрохимической коррозии. Гальваническая коррозия происходит, когда два металла с различным электродным потенциалом находятся в контакте друг с другом в присутствии электролита (например, морской воды), который выступает в качестве электрического проводника между ними. Когда это происходит, ионы металлов вытекают из более активного металла к менее активному металлу, в результате чего

более активный металл подвергается коррозии в ускоренном темпе, а менее активный металл - с меньшей скоростью. В практическом плане это означает, что коррозия будет развиваться на более активном металле в точке контакта между двумя металлами.

Любой метод защиты, который предотвращает поток ионов между металлами, может потенциально остановить электрохимическую коррозию. Если защитить металл защитным покрытием, это может помочь предотвратить воздействие электролитов из окружающей среды от создания электрического проводника между двумя металлами, а электрохимические процессы защиты, такие как гальванизация и анодирование, также будут хорошо работать. Кроме того, можно помешать электрохимической коррозии изолируя области металлов, которые вступают в контакт друг с другом.

Также, от гальванической коррозии может защитить использование катодной защиты или расходуемого анода.

Предотвращение точечной коррозии, защищая поверхность металла, избегая экологических источников хлорида и избегая вмятин и царапин. Точечная коррозия - одна из форм коррозии, которая происходит на микроскопическом уровне, но может иметь масштабные последствия. Она оказывает большое воздействие на металлы, которые защищаются от нее тонким слоем пассивных соединений на поверхности, так как эта форма коррозии может привести к повреждению конструкции в ситуациях, когда защитный

слой, как правило, им мешает. Точечная коррозия происходит, когда небольшая часть металла теряет свой защитный пассивный слой. Когда это происходит, гальваническая коррозия происходит на микроскопическом уровне, что приводит к образованию небольших отверстий в металле. Вокруг этих отверстий локальное окружение становится очень кислым, что ускоряет процесс. Точечную коррозию обычно можно предотвратить путем нанесения защитного покрытия на металлическую поверхность или используя катодную защиту.

Контакт с окружающей средой с высоким содержанием хлоридов (как, например, с соленой водой), как известно, ускоряет процесс точечной коррозии.

Предотвращение щелевой коррозии за счет минимизации ограниченного пространства при проектировании объекта. Щелевая коррозия происходит в пространствах металлических предметов, которые имеют плохой доступ к воздуху или жидкости, например, под винтами, под шайбами, под раковинами или между соединениями шарнира. Щелевая коррозия происходит там, где разрыв вблизи металлической поверхности достаточно широк, чтобы позволить жидкости войти, но достаточно узок, чтобы жидкость могла оттуда выйти, поэтому она там застаивается. Локальное окружение этих небольших пространств образует коррозию и металл разъедается как в случае с точечной коррозией. Предотвращение щелевой коррозии, как правило, вопрос дизайна. Нужно сводить к минимуму возникновение узких щелей в строительстве металлических

предметов путем закрытия этих пробелов или создавать хороший поток воздуха или жидкости, чтобы минимизировать щелевую коррозию.

Щелевая коррозия вызывает особые проблемы, при работе с такими металлами, как алюминий, который имеет защитный, пассивный внешний слой, а механизм щелевой коррозии может способствовать пробиванию этого слоя.

Предотвращение коррозии под напряжением с помощью безопасной нагрузки и отжига. Коррозия под напряжением (**SCC - *stress corrosion cracking*** - *коррозионное растрескивание под напряжением*) является редкой формой коррозии, связанной с разрушением конструкции, которая представляет особый интерес для инженеров, которые проектируют строительные конструкции, предназначенные для выдерживания серьезных нагрузок. В случае SCC, несущие металлические формы образуют трещины и переломы ниже указанного предела нагрузки. В присутствии коррозионных ионов, крошечные, микроскопические трещины в металле, вызванные растягивающим напряжением от большой нагрузки, распространяются как коррозионные ионы и достигают конца трещины. Это приводит к тому, что трещины постепенно начинают расти и в конечном итоге могут привести к разрушению конструкции. SCC особенно опасно, так как это может произойти даже в присутствии веществ, которые очень слабо влияют на коррозию

металла. Это означает, что коррозия происходит в то время, когда остальная часть поверхности металла кажется незатронутой.

18.3. Коррозионные активаторы и ингибиторы

Активаторы (от лат. *activus* - активный, деятельный). Вещества, способствующие коррозии, напр. ионы водорода, кислород, растворенный в воде. В биохимии активаторами называют вещества, усиливающие действие ферментов.

Химическую коррозию ускоряет повышение концентрации агрессивных (способных химически взаимодействовать с металлами) веществ.

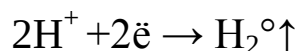
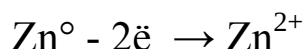
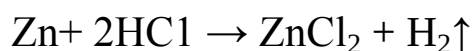
Интенсивность электрохимической коррозии в основном зависит от природы контактирующих металлов, от концентрации и вида электролита. Скорость электрохимической коррозии тем выше, чем больше разность потенциалов между находящимися в контакте металлами. Например, железо ($E^{\circ}_{\text{Fe/Fe}^{2+}} = - 0,44 \text{ В}$) при контакте с медью ($E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$) будет разрушаться быстрее, чем при контакте с оловом ($E^{\circ}_{\text{Sn/Sn}^{2+}} = - 0,14 \text{ В}$).

Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде взаимосвязаны. При ускорении или торможении катодного процесса будет также повышаться или снижаться и скорость коррозии. Так, повышение концентрации ионов H^{+} или молекул кислорода O_2 в электролите увеличивает скорость катодной реакции, а следовательно, ускоряет электрохимическую коррозию металла.

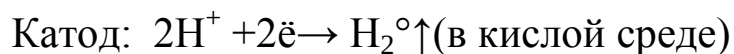
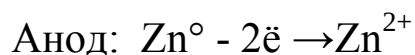
Процессы электрохимической коррозии также сильно ускоряются в присутствии ионов Cl^- (растворённые соли - хлориды: NaCl , CaCl_2 и др.).

Химическое взаимодействие металлов с различными веществами в дополнение к электрохимической коррозии всегда увеличивает общую скорость разрушения металлов. В большинстве случаев такими активными веществами по отношению к металлам являются кислоты. Кислоты, в которых окислителем является ион H^+ , реагируют с металлами, имеющими отрицательные значения потенциалов, с образованием солей и выделением газа - водорода H_2 .

Например, если цинковое изделие подвергается воздействию раствора соляной кислоты HCl , то наряду с обычной реакцией растворения цинка в кислоте:



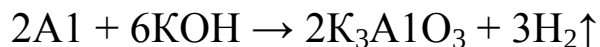
происходят также электрохимические процессы в гальванических элементах разного рода, образующихся на поверхности металла:



Общая скорость разрушения металла будет складываться из скоростей химического и электрохимического процессов.

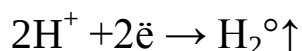
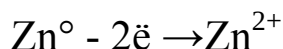
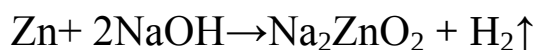
Щёлочи в водных растворах химически не взаимодействуют с большинством металлов, однако некоторые амфотерные металлы

(алюминий, цинк, бериллий, олово, свинец) разрушаются водными растворами щелочей, например:

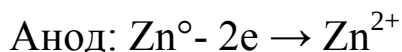


Рассмотрим, какие процессы происходят при контакте цинкового изделия с водным раствором щёлочи, например, NaOH.

Так же как и в предыдущем примере, цинк вступает в химическую реакцию, и при этом, окисляясь, разрушается:



Электрохимическая коррозия цинка в среде электролита в данном случае описывается уравнениями:

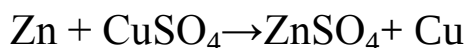


Присутствующие в щелочном растворе ионы OH^- замедляют катодную реакцию, а, следовательно, анодный процесс окисления цинка также будет подавляться.

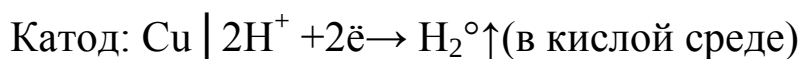
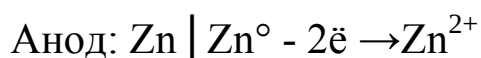
Таким образом, в щелочной среде коррозия амфотерных металлов происходит практически полностью за счёт химического взаимодействия.

Химическое взаимодействие металла с растворами солей также может ускорять процесс коррозии за счёт образования дополнительных микрогальванических элементов. Известно, что металл может восстанавливать ионы металлов, имеющих более

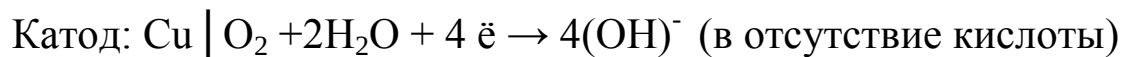
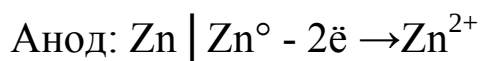
высокие значения потенциалов, из водных растворов солей. Например, при добавлении в электролит, находящийся в контакте с цинком, раствора медной соли происходит восстановление меди ($E_{\text{Zn}^\circ} < E_{\text{Cu}^\circ}$):



Медь осаждается на поверхности цинка в виде мелких кристаллов - образуется множество микрогальванических пар цинк-медь. Сразу начинается дополнительная электрохимическая коррозия цинка по схемам:



или:



Ингибиторы коррозии - вещества, которые, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации, сильно замедляют либо вообще прекращают коррозионное разрушение металла. Ингибитором коррозии может быть как одно соединение, так и смесь нескольких.

Эффективность действия ингибиторов коррозии можно оценить по двум показателям: степени защиты (Z , %) и коэффициенту торможения коррозии γ (защитный эффект ингибитора).

Формула для определения степени защиты Z :

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100 = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100,$$

где K_1 , K_2 - скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним $[\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})]$;

i_1 , i_2 - плотность коррозионного тока в неингибируемой среде и ингибируемой, соответственно $[\text{А}/\text{см}^2]$.

Значение Z равно 100% тогда, когда металл полностью защищен, скорость коррозии сводится к 0.

Защитный эффект ингибитора рассчитывается по формуле:

$$\gamma = K_1/K_2 = i_1/i_2.$$

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз под действием ингибитора уменьшается скорость коррозии.

Между коэффициентом торможения и степенью защиты существует связь, определяющаяся формулой:

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100.$$

Классификация ингибиторов коррозии. По типу среды ингибиторы коррозии различают:

- ингибиторы нейтральных коррозионных сред;
- атмосферной коррозии;
- ингибиторы кислых сред;
- сероводородной коррозии;
- ингибиторы нефтяных сред.

В разных коррозионных средах один и тот же ингибитор может вести себя совершенно по-разному.

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

- пассивирующие ингибиторы;

- адсорбционные ингибиторы.

По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные.

По химической природе ингибиторы делятся на: летучие, органические, неорганические.

Адсорбционные ингибиторы коррозии адсорбируются на поверхности защищаемого изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции. Иногда достаточно образование тонкой мономолекулярной пленки. Адсорбционными ингибиторами чаще всего являются ПАВ (поверхностно- активные вещества), а также органические соединения. При воздействии на изделие они дополнительно усиливают защитные свойства оксидной пленки. Поэтому можно сделать вывод, что наличие в коррозионной среде кислорода способствует увеличению защитного эффекта адсорбционных ингибиторов коррозии. Если же оксидная пленка неустойчива - затрудняется адсорбция ингибитора на поверхности металла, кислород дополнительного влияния не оказывает.

Пассивирующие ингибиторы коррозии играют важную роль при образовании на поверхности металла защитной пленки, которая пассивирует ее. Пассиваторами чаще всего являются неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). При обработке поверхности этими веществами коррозионный потенциал сдвигается к положительной стороне.

Пассивирующие соединения считаются более эффективными, чем большая часть непассивирующих.

Неорганические ингибиторы коррозии используются чаще всего. К ним относятся некоторые пассиваторы, катодные, анодные, пленкообразующие ингибиторы и т.д. Ингибирующий эффект таких соединений можно объяснить их составом. Некоторые анионы (PO_4^{3-} , NO_2^- , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), а также катионы (Ni^{2+} , Ca^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}) способствуют уменьшению скорости коррозионного процесса.

К неорганическим ингибиторам коррозии относятся фосфаты, бихроматы, хроматы, нитриты, полифосфаты, силикаты и т.д.

Органические ингибиторы коррозии считаются веществами смешанного действия. Они замедляют катодную и анодную реакции. Очень часто их используют при кислотном травлении. При этом различные загрязнения, ржавчина, окалина удаляются с поверхности, а основной металл не растворяется. Защитный эффект органических ингибиторов зависит от их концентрации, температуры, природы соединений.

Чаще всего в состав органических ингибиторов входит кислород, азот, сера. Они адсорбируются исключительно на поверхности металла. К органическим ингибиторам относятся некоторые летучие, амины, органические кислоты и их соли, меркаптаны (тиолы) и др.

Ингибиторы нейтральных сред. По Розенфельду ингибиторы данного вида классифицируют так:

- с окислительными свойствами (хроматы, нитрит натрия, органические соединения, которые содержат нитро и карбоксильную группу);
- ингибиторы, которые образуют труднорастворимые соединения, но не имеют окислительных свойств (бораты, силикаты, фосфаты, карбонат натрия, гидрат натрия);
- ингибиторы со слабым окислительным действием с анионами типа $(\text{MetO}_4)^{n-}$ (ванадаты, хроматы, вольфраматы, молибдаты).

Ниже рассмотрено несколько групп часто применяемых ингибиторов коррозии нейтральных сред.

Нитрит натрия. Самое широкое распространение среди ингибиторов нейтральных сред получил анодный ингибитор нитрит натрия NaNO_2 . Доступный, простой ингибитор очень часто применяется для защиты стали в воде. При повышении температуры эффективность действия нитрита натрия уменьшается, поэтому нужно повышать его концентрацию.

Очень часто нитрит натрия применяется при межоперационной защите металла. Для этого его поверхность обрабатывают 10% водным раствором ингибитора. Концентрация нитрита натрия во многом зависит от количества в воде ионов хлора. Концентрация данного вещества должна быть раз в 10 больше концентрации ионов хлора.

Нитрит натрия не применяется для защиты меди и цинка, при pH более 5.

Фосфаты. Широко применяются для ингибирования охлаждающих систем энергетических установок. Фосфаты - довольно сильные ингибиторы, кроме того нетоксичные. С ними обращаться нужно осторожно, чтоб не переборщить с концентрацией. Если ввести слишком большое количество - скорость коррозии наоборот увеличится. Фосфаты с продуктами коррозии образуют на поверхности стали труднорастворимые соединения, которые со временем уплотняются, изолируя поверхность. Фосфаты, как и нитрит натрия, является опасным ингибитором, т.к. если ввести его в систему в слишком малом либо большом количестве - это приведет к усилению коррозионного разрушения. Но перед нитритом натрия фосфаты имеют свои преимущества - их защитный эффект не зависит от содержания в воде хлоридов. 10 мг/л - часто используемая концентрация фосфатов для защиты стали в воде.

Хроматы. Хроматы относятся к универсальным ингибиторам, т.к. применяются для защиты почти всех металлов. Очень эффективны для ингибирования водных сред. На практике часто применяют для защиты от коррозии теплоносителей. На защитный эффект большое влияние оказывают хлор ионы, которые уменьшают действие ингибитора. Концентрация хроматов должна превышать концентрацию хлор ионов не менее, чем в 2 - 3 раза.

С повышением температуры эффективность действия хроматов сразу значительно уменьшается, требуется его большая концентрация. Например, при температуре коррозионной среды 20 °C требуется в 2

- 3 раза меньше ингибитора, чем при температуре 80°C. Если при повышенной температуре в коррозионной среде содержится недостаточное количество ингибирующих добавок - коррозия носит локальный характер.

Немного более эффективными считаются хроматы на органической основе (метиламина, циклогексиламина, изопропиламина, гуанидина).

Хроматы применяются только для защиты металла в оборотной воде.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Химическая и электрохимическая коррозия: в чем принципиальное различие между ними? Приведите примеры коррозии железа по химическому и электрохимическому механизмам коррозии.
2. Перечислите основные факторы, определяющие скорость химической и электрохимической коррозии.
3. Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при коррозии: а) оцинкованного и луженого железа в атмосферных условиях при 25 нарушении покрытия; б) магния, находящегося в контакте с медью в соляной кислоте.
4. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Какие металлы могут служить в качестве протектора при защите от коррозии железа, свинца?
5. Железный гвоздь вбит во влажную древесину. Какая часть гвоздя будет быстрее ржаветь? Наружная часть гвоздя или та, что находится в древесине?
6. На чем основано действие ингибиторов коррозии? Приведите примеры ингибиторов.

7. Какие металлы: железо, серебро или никель будут разрушаться в атмосфере влажного воздуха, насыщенного CO_2 ? Ответ дайте на основании расчета ΔG°_{298} процессов.

II МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Методические указания решения типовых задач по химии

1-практическая работа

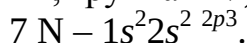
Тема: Составление электронной формулы элементов. Решение задач по строению атома и ядерных реакции.

Примеры решения задач

Пример 1. Запишите электронные формулы элементов под номерами 7 и 33.

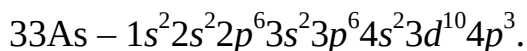
Сколько атомных орбиталей p -подуровня заполнено у данных элементов? К какому семейству они относятся? У какого из них наиболее выражены металлические свойства?

Решение. Находим элемент под номером 7 в периодической таблице Менделеева: 7 N – азот (период – 2, группа – V).



Поскольку, на внешнем энергетическом уровне заполняется p -подуровень, то азот относится к семейству p -элементов. Для ответа на вопрос о количестве заполненных p -орбиталей вспомним правило Хунда. На p -подуровне всего три орбитали. На внешнем энергетическом уровне атома азота три p -электрона, которые в соответствии с правилом Хунда заполняют все три орбитали, на каждой из которых будет присутствовать по одному электрону.

Находим элемент под номером 33 в периодической таблице Менделеева: 33As – мышьяк (период – 4, группа – V).



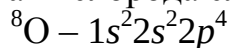
При составлении данной формулы учтем правило Клечковского. В начале заполняются $4s$ -орбиталь, затем $3d$ -орбиталь, затем $4p$ -орбитали. В соответствии с правилом Хунда вначале заполнятся три p -орбитали, на каждой из которых окажется по одному электрону. Поскольку у мышьяка заполняется p -подуровень, то он относится к семейству p -элементов.

Металлические свойства у мышьяка выражены сильнее, чем у азота, так как электроны внешнего энергетического уровня мышьяка удалены от ядра дальше, чем у азота, соответственно легче могут быть отданы (мышьяк находится в 4-м периоде, а азот во втором).

Пример 2. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l , m_s , для внешних электронов атома кислорода?

Решение. Кислород находится во втором периоде, следовательно: главное квантовое число для внешних электронов, $n = 2$; орбитальное квантовое число

принимает значения: 0, 1 (то есть имеется s и p -подуровень). Номер кислорода в периодической системе равен 8, следовательно атом кислорода содержит 8 электронов. Электронная формула кислорода следующая:



Для внешних s -электронов магнитное число $ml = 0$. Для p -электронов оно принимает значения: -1, 0, 1 (то есть имеются 3 p -орбитали). Спинное квантовое число, ms для s -электронов равно $+1/2$, $-1/2$; аналогично для электронов первых двух p -орбиталей (на них находится по два электрона). На оставшейся p -орбитали находится один электрон, следовательно $ms = +1/2$.

Пример 3. Каково распределение электронов по орбиталям атома кадмия?

Решение. Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$). Электронная формула внешнего энергетического уровня кадмия: $4d^{10}5s^2$, соответственно десять электронов заполняют четвертый d -подуровень, а два электрона пятый s -подуровень.

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько атомных орбиталей p - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 5 и 14? Запишите их электронные формулы.
2. Чем отличается последовательность в заполнении атомных орбиталей у атомов s , p и d – элементов? Запишите электронную формулу магния.
3. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , ml , ms , характеризующие состояние электронов в атоме. Какие значения они принимают для внешних электронов атома кальция?
4. Сколько атомных орбиталей p - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 35 и 54? Запишите их электронные формулы.
5. Сколько атомных орбиталей d - подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 23? Запишите его электронную формулу.
6. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Запишите их электронные формулы.
7. Сколько атомных орбиталей d - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 43 и 76? Запишите их электронные формулы.
8. Сколько атомных орбиталей d - подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 82? Запишите его электронную формулу.
9. У какого из p -элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Ответ обоснуйте исходя из строения атомов данных элементов. Запишите их электронные формулы.

10. Сколько атомных орбиталей f - подуровня заполнено у элементов с порядковыми номерами 59 и 65? Запишите их электронные формулы.

11. Сколько атомных орбиталей f - подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 69? Запишите его электронную формулу.

12. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Запишите их электронные формулы.

13. Сколько атомных орбиталей f - подуровня заполнено у элемента с порядковым номером 71? Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

14. Составьте электронную формулу атома элемента из IVB группы и IV периода. Укажите семейство элементов.

15. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 26. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

16. Составьте электронную формулу атома элемента из VB группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

17. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 47. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

18. Составьте электронную формулу атома элемента из VA группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

19. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента из IIIA группы и VI периода. Укажите семейство элементов.

20. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Почему? Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 45. Покажите распределение электронов по орбиталям. Укажите, к какому семейству относится данный элемент.

21. Общая характеристика f -элементов. Лантаноиды. Запишите электронную формулу атома элемента под номером 59.

22. Составьте электронную формулу атома элемента из IIIA группы и IV периода. Укажите семейство элементов.

23. Как меняются металлические свойства в группе элементов периодической системы? Металлические свойства увеличиваются в ряду?

1) Bi, Sb, N; 2) I, Br, S;

3) Tl, Sn, C; 4) Ge, Ga, In.

24. Как меняются неметаллические свойства в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 50.

25. Электронное строение металлов, изоляторов и полупроводников. Как меняются неметаллические свойства в периоде элементов периодической системы?

26. Электронное строение атомов. s -, p -, d -, и f - элементы. Как меняются металлические свойства в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 32.

27. Квантовые числа. Формы электронных облаков. Атомная электронная орбиталь. Как меняются радиусы элементов в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 54.

28. Как меняются радиусы элементов в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 30.

29. Как меняется энергия ионизации в группе элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 25.

30. Как меняется энергия ионизации в периоде элементов периодической системы? Запишите электронную формулу атома элемента под номером 20.

2-практическая работа

Тема: Химической связи, виды химической связи

Примеры решения задач

Пример 1. Какая из химических связей $H-F$, $H-Br$, $H-C$ является наиболее полярной. Укажите в каждой паре наиболее электроотрицательный элемент.

Решение. В соответствии со шкалой Полинга, указанные атомы имеют следующие значения электроотрицательности: H (2,15); F (3,98); Br (2,96); C (2,55). Разности между электроотрицательностью водорода и электроотрицательностями F , Br , C , соответственно составляют: $H-F$ (1,83), $H-Br$ (0,81), $H-C$ (0,40). Таким образом полярность связи в данном ряду убывает. Наиболее электроотрицательными элементами в указанных парах являются, соответственно: F , Br , C .

Пример 2. Укажите тип связи в следующих веществах: HCl , H_2 , $NaCl$.

Решение. HCl . Разность электроотрицательностей водорода и хлора по шкале Полинга (Приложение Б) составляет: $3,16 - 2,15 = 1,01$. Связь является ковалентной полярной. H_2 - Связь является ковалентной неполярной, так как атомы обладают одинаковой электроотрицательностью.

$NaCl$ - Разность электроотрицательностей водорода и хлора по шкале Полинга (Приложение Б) составляет: $3,16 - 0,93 = 2,23$. Связь является ионной, так как разность электроотрицательностей элементов значительна ($>1,7$).

Пример 3. Сколько неспаренных электронов имеет атом углерода в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность углерода, обусловленная неспаренными электронами?

Решение. Атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, а в возбужденном - четыре:

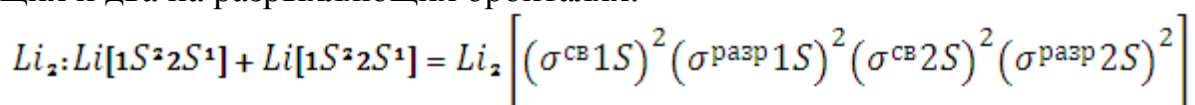


В таком состоянии атом углерода способен образовывать соединения, где он будет четырёхвалентен.

Пример 4. Записать схемы образования молекулярных орбиталей следующих молекул Li_2 и He_2 . Могут ли существовать подобные соединения? Нарисовать энергетические диаграммы указанных соединений.

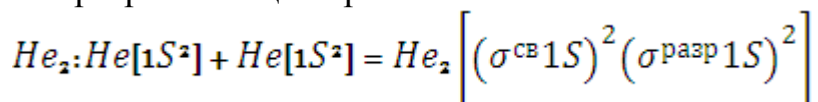
Решение. Щелочные металлы в газообразном состоянии существуют в виде двухатомных молекул. Попробуем доказать возможность существования двухатомной молекулы Li_2 , используя метод молекулярных орбиталей. Исходный атом лития содержит электроны на двух электронных уровнях - первом и втором (1s и 2s). Построим энергетическую диаграмму молекулы Li_2 .

В системе из двух атомов лития Li_2 шесть электронов; четыре на связывающих и два на разрыхляющих орбиталях:

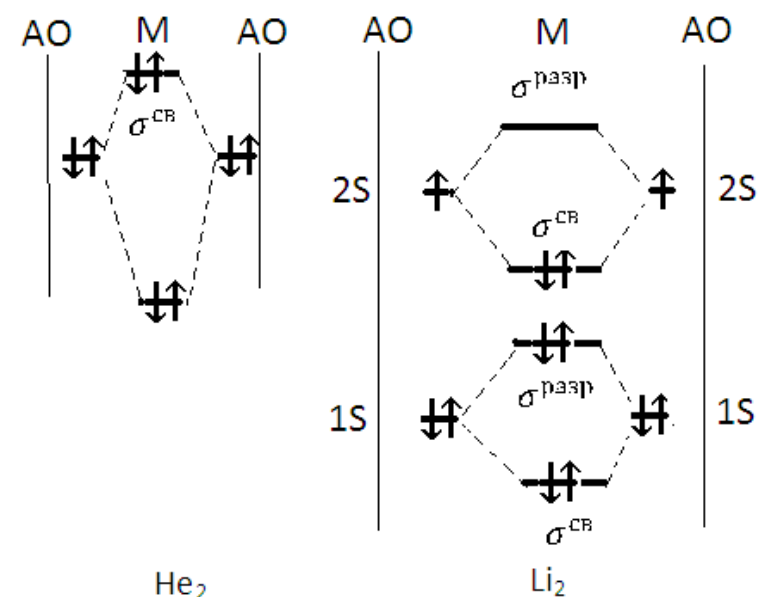


Перекрытие равных по энергии атомных 1s орбиталей атомов лития даст две s-орбитали, связывающую и разрыхляющую, которые согласно принципа минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами. Выигрыш в энергии, получаемый в результате перехода электронов на связывающую орбиталь не способен компенсировать потери энергии при переходе электронов на разрыхляющую орбиталь. Вот почему вклад в образование связи между атомами вносят электроны внешнего электронного слоя. Перекрытие 2s-орбиталей атомов лития приведет также к образованию s-связывающей и s-разрыхляющей молекулярных орбиталей. Два электрона займут место на связывающей орбитали, давая выигрыш в энергии двух электронов.

В системе из двух атомов гелия He_2 четыре электрона; два на связывающей и два на разрыхляющей орбиталях:



Молекула гелия He_2 существовать не может, так как выигрыша в энергии при образовании связи не происходит. Энергетические диаграммы молекул Li_2 и He_2 показаны на рис.



Суммируем все данные для частиц, рассмотренных выше в таблице:

Частица	He ₂	Li ₂
	↓↑	↓↑
	↓↑	↓↑
	-	-
	-	↓↑
Порядок связи	0	1

Задачи для самостоятельного решения

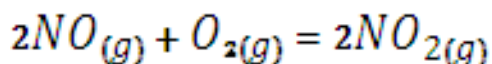
- Какая из химических связей H-I, H-P, H-S, H-Cl, H-Br является наиболее полярной? Укажите в каждой паре наиболее электроотрицательный элемент.
- Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NO, N₂H₄, C₂H₄, F₂. Какие из представленных молекул полярны?
- Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: HCl, J₂, CO, H₂. Какие из представленных молекул полярны?
- Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: H₂S, CF₄, MgO, N₂. Какие из представленных молекул неполярны?
- Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: AgJ, N₂, H₂Se. Какие из представленных молекул полярны?
- Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: HBr, CaC₂, PH₃. Какие из представленных молекул полярны?
- Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: J₂, C₂H₆, N₂O₅. Какие из представленных молекул неполярны?
- Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NH₃, CaF₂, SO₂. Какие из представленных молекул неполярны?

9. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: SF_6 , BeO , CO_2 . Какие из представленных молекул полярны?
10. Определите тип химической связи в соединениях: SiF_4 , PCl_3 , Cl_2O . Какие из представленных молекул полярны?
11. В ряду LiF NaF , KF полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?
12. В ряду BeO , MgO , CaO полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?
13. В ряду SiH_4 , PH_3 , H_2S полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?
14. В ряду B_2 , BF_3 , CF_4 , OF_2 полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?
15. Из элементов, приведенных ниже, выберите те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть её акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи: B , Cl , N , S . Ответ мотивируйте исходя из строения атомов данных элементов.
16. Какие из перечисленных ниже веществ в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водородной связи: H_2S , H_2O , HJ ? Как это сказывается на их свойствах?
17. Какие из перечисленных ниже веществ в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водородной связи: NH_3 , HF , CH_4 ? Как это сказывается на их свойствах?
18. Какие из следующих соединений являются ионными соединениями: H_2 , KCl , NH_3 , CaBr_2 ?
19. Какие из следующих соединений являются ионными соединениями: CH_4 , O_2 , H_2O , N_2 , NaCl ?
20. Как изменяется полярность связей в ряду молекул: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ? Почему?
21. Как изменяется полярность химической связи в следующем ряду: HF , HCl , HBr , HI ?

3-практическая работа

Тема: Химическая кинетика

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если: а) объем газовой смеси уменьшить в три раза; б) концентрацию NO уменьшить в 2 раза, а концентрацию NO_2 увеличить в три раза; в) концентрацию O_2 увеличить в 2 раза, а концентрацию NO_2 увеличить в 5 раз.

Решение. а) В соответствии с законом действующих масс, скорости прямой и обратной реакций зависят от концентраций веществ следующим образом:

$$W_{1np} = k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = k_{np} \left(\frac{N_{NO}}{V} \right)^2 \frac{N_{O_2}}{V} = \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}$$

$$W_{1обп} = k_{обп} C_{NO_2}^2 = k_{обп} \left(\frac{N_{NO_2}}{V} \right)^2 = k_{обп} \frac{N_{NO_2}^2}{V^2},$$

При уменьшении общего объема газовой смеси в три раза закон действующих масс для новых условий имеет вид:

$$W_{2np} = k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = k_{np} \left(\frac{N_{NO}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 \frac{N_{O_2}}{\frac{1}{3}V} = k_{np} \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{\left(\frac{1}{3}V \right)^3} = k_{np} \frac{27 N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}$$

$$W_{2обп} = k_{обп} C_{NO_2}^2 = k_{обп} \left(\frac{N_{NO_2}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 = k_{обп} \frac{N_{NO_2}^2}{\left(\frac{1}{3}V \right)^2} = k_{обп} \frac{9 N_{NO_2}^2}{V^2}$$

$$\frac{W_{2np}}{W_{1np}} = \frac{k_{np} \frac{27 N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}}{k_{np} \frac{N_{NO}^2 N_{O_2}}{V^3}} = 27$$

$$\frac{W_{2обп}}{W_{1обп}} = \frac{k_{обп} \frac{9 N_{NO_2}^2}{V^2}}{k_{обп} \frac{N_{NO_2}^2}{V^2}} = 9$$

Скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

б) При уменьшении концентрации NO в 2 раза, и увеличении концентрации NO₂ в три раза закон действующих масс для прямой и обратной реакций примет следующий вид:

$$W_{2np} = k_{np} \left(\frac{1}{2} C_{NO} \right)^2 C_{O_2} = \frac{1}{4} k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = 0,25 W_{1np}$$

$$W_{2обп} = k_{обп} (3 C_{NO_2})^2 = 9 k_{обп} C_{NO_2}^2 = 9 W_{1обп},$$

Скорость прямой реакции уменьшится в 4 раза, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

в) При увеличении концентрации O_2 в 2 раза, а концентрации NO_2 в 5 раз закон действующих масс для прямой и обратной реакций примет следующий вид:

$$W_{2np} = k_{np} C_{NO}^2 2C_{O_2} = 2k_{np} C_{NO}^2 C_{O_2} = 2W_{1np}$$

$$W_{2обp} = k_{обp} (3C_{NO_2})^2 = 9k_{обp} C_{NO_2}^2 = 9W_{1обp}$$

Скорость прямой реакции увеличится в 2 раз, а скорость обратной реакции увеличится в 25 раз.

Пример 2. Как изменится скорость реакции, если температура увеличится на $80^\circ C$. Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение. В соответствии с правилом Вант-Г оффа:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = 2^{\frac{80}{10}} = 256$$

Пример 3. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $40,2$ кДж/моль, а в присутствии катализатора она равна $25,2$ кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при $50^\circ C$.

Решение. Воспользуемся уравнением Аррениуса. Обозначим энергию активации без катализатора - E_{a1} , а энергию активации в присутствии катализатора - E_{a2} .

$$k_1 = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}$$

$$k_2 = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}$$

найдем отношение кинетической константы реакции в присутствии катализатора к кинетической константе в отсутствие катализатора:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}}{k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}} = e^{\frac{-40,2 \cdot 10^3 + 25,2 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (50 + 273)}} = 267,3$$

Соответственно в присутствии катализатора скорость реакции возрастет в 267 раз.

Пример 4. Запишите закон действующих масс для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Определите общий порядок прямой и обратной реакции, считая, что частные порядки химической реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам.

Решение. $aA + bB \rightarrow cC + dD$

b, c, d - стехиометрические коэффициенты реакции и в соответствии с условием задачи частные порядки реакции повеществам А, В, С, D.

Скорость прямой реакции определяется уравнением:

$$V_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Общий порядок прямой реакции равен: $p_1 = a + b$.

Скорость обратной реакции определяется уравнением:

$$V_2 = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

Общий порядок обратной реакции равен: $p_2 = c + d$.

Пример 6. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	2	4	6	8	10
Концентрация, моль/л	2,8	1,321	0,864	0,642	0,511	0,424

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полупревращения.

Решение. Если скорость реакции описывается одним из кинетических уравнений 0-го, 1-го, 2-го или 3-го порядков, то значение кинетической константы скорости реакции будет описываться соответствующим выражением из таблицы 2 и будет постоянным независимо от времени. Выполним расчеты кинетической константы реакции 0-го, 1-го, 2-го и 3-го порядков для каждого момента времени.

Результаты расчетов занесем в таблицу.

Время	0	2	4	6	8	10
Концентрация, моль/л	2,8	1,321	0,864	0,642	0,511	0,424
$k_0 = \frac{C_0 - C}{\tau}$	-	0,740	0,484	0,360	0,286	0,238
$k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$	-	0,378	0,294	0,245	0,213	0,189
$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	-	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
$k_3 = \frac{1}{2\tau} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2}$	-	0,223	0,303	0,383	0,463	0,543

Как видно из расчетных данных, сохраняется постоянное значение кинетической константы для реакции 2-го порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = const$$

Следовательно, исходные данные, изменение концентрации соответствует реакции 2-го порядка. Отсюда кинетическая константа реакции: $k_2 = 0,2$ л/(моль с).

Время полупревращения:

$$\tau_{0.5} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0} = \frac{1}{0,2 \cdot 2,8} = 1,79$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Азот окисляется по уравнению: $0,5 \text{ N}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{г})$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы уменьшится в 3 раза?
2. Окисление серы протекает по уравнению: $\text{S} (\text{к}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{г})$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы увеличится в два раза?
3. Окисление диоксида серы протекает по уравнению:

$$2\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{SO}_3 (\text{г}).$$

Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если концентрация диоксида серы увеличится в два раза, а концентрация SO_3 уменьшится в три раза?
4. Аммиак образуется по реакции: $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$. Как изменится скорость образования аммиака, если объем системы увеличить в 2 раза, а концентрацию азота увеличить в 3 раза?
5. Реакция протекает по следующей схеме: $2\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{SO}_3 (\text{г})$.
 Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?
6. Реакция идет по уравнению

$$\text{N}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{NO} (\text{г}).$$

Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[\text{N}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{NO}]$ стала равной 0,001 моль/л.
7. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{г})$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[\text{N}_2] = 0,9$ моль/л; $[\text{H}_2] = 2$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,15$ моль/л. Вычислите концентрацию азота и аммиака, когда $[\text{H}_2]$ стала равной 0,2 моль/л.
8. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?
9. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 80 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?
10. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?
11. Экспериментально определены кинетические константы реакции при 80 °C ($k=1$), и при 120 оC ($k=10$). Определите энергию активации.
12. Экспериментально определены кинетические константы реакции при 100 оC ($k=2,5$), и при 150 оC ($k=8,5$). Определите энергию активации.

13. Реакция протекает по уравнению $2\text{NO}(г) + \text{O}_2(г) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(г)$ (Концентрации исходных веществ были: $[\text{NO}]_0 = 0,01$ моль/л, $[\text{O}_2]_0 = 0,02$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,20 моль/л и концентрацию NO до 0,08 моль/л.
14. Напишите выражение закона действующих масс для гетерогенной системы: $\text{CO}_2(г) + \text{C}(к) \rightleftharpoons 2\text{CO}(г)$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO, если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза?
15. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 140 до 90 °С. Температурный коэффициент скорости реакции равен 4,0.
16. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	4,000	3,875	3,75	3,625	3,5

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

17. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	10,000	1,818	1,000	0,690	0,526

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

18. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	10,000	4,724	2,231	1,054	0,498

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

19. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	5	10	15	20
Концентрация, моль/л	4,000	2,963	2,195	1,626	1,205

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полу-превращения.

20. Концентрация некоторого вещества в системе изменялась следующим образом:

Время,сек	0	5	10	15	20
-----------	---	---	----	----	----

Концентрация, моль/л	4,000	0,976	0,556	0,388	0,299
---------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Определите порядок реакции, кинетическую константу и время полупревращения.

4-практическая работа

Тема: Определения концентрации растворов

Пример 1. Вычислите: а) процентную, б) молярную, и в) моляльную концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении —8 г кислоты в 282 см воды, если плотность его —,03— г/см³ (Приложение Г).

Решение: а) Весовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как масса 282 см³ воды равна 282 г (плотность воды — г/см³), то масса полученного раствора 18 + 282 = 300 г и, следовательно, массовая концентрация полученного раствора равна

$$\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 100\% = \frac{18}{18 + 282} = 0,06 \cdot 10 = 6\%$$

б) Молярная концентрация или молярность показывает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Масса 1 литра раствора 100 г. Молярную концентрацию раствора находим по формуле:

в) Моляльная концентрация, или моляльность, показывает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащегося в 1000 г растворителя. Массу H_3PO_4 в 1000г растворителя находим из соотношения

Пример 2. Рассчитайте количество соли (NaCl), необходимое для приготовления 100 мл раствора с концентрацией 10 %.

Решение. Масса раствора равна

Плотность раствора определяем по приложению Г.

Тогда,

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (плотность 1,092 г/см³ (Приложение Г)) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (плотность 1,045 г/см³ (Приложение Г)). Объем смеси довели чистой водой до 2 литров. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится

$$\frac{1092 \cdot 10}{100} = 26,125 \text{ г КОН}$$

Масса 0,5 л 5%-ного раствора 1045*0,5 = 522,5 г. В этом растворе содержится

$$\frac{522,5 \cdot 5}{100} = 26,125 \text{ г КОН}$$

В общем объеме полученного раствора (2л) масса КОН составляет 109,2 + 26,125 = 135,325 г. Отсюда молярность этого раствора

$$c_m = \frac{135,325}{2 \cdot 56,1} = 1,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

где 56,1 - молекулярный вес КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты, плотность которой 1,84 г/см³ (Приложение Г), потребуется для приготовления 3 л 0,4 М. раствора?

Решение. Молярная масса серной кислоты 98 г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 М. раствора требуется 98*0,4*3=117,6 г серной кислоты (100 %). Масса 1 см³ 96%-ной кислоты 1,84 г.

Тогда для приготовления 3 л 0,4 М. раствора требуется

$$\frac{117,6}{1,84 \cdot 0,96} = 66,6 \text{ см}^3 \text{ 96 \% — ной серной кислоты.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить молярную и моляльную концентрации 20 %-ного раствора HCl. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 10 %-ного раствора HCl?

2. Определить молярную и моляльную концентрации 16 %-ного раствора H_2SO_4 . Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 10 %-ного раствора H_2SO_4 ?
3. Определить молярную и моляльную концентрации 20 % раствора KOH . Сколько надо испарить воды, чтобы получить 2 л 30 %-ного раствора KOH .
4. Определить молярную и моляльную концентрации 50 %-ного раствора NaOH . Сколько потребуется такого раствора для приготовления 3 л 20 %-ного раствора NaOH ?
5. Определить молярную концентрацию 60 %-ного раствора HNO_3 . Сколько потребуется такого раствора для приготовления 1,5 л 20 %-ного раствора HNO_3 ?
6. Определить молярную концентрацию 30 %-ного раствора NH_4OH . Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 20 %-ного раствора NH_4OH .
7. Рассчитать процентную концентрацию раствора NaCl с молярной концентрацией 1,2 моль/л.
8. Рассчитать процентную концентрацию раствора KCl с молярной концентрацией 2,2 моль/л.
9. Рассчитать процентную концентрацию 0,01 молярного раствора NaCl . Сколько надо добавить соли на 1 л, чтобы получить 0,5 молярный раствор? Изменением объема пренебречь.
10. Рассчитать процентную концентрацию 0,1 молярного раствора NaCl . Сколько надо добавить соли на 1 л, чтобы получить 0,5 молярный раствор? Изменением объема пренебречь.
11. Рассчитать процентную концентрацию 0,01 молярного раствора NH_4Cl . Сколько надо взять соли, чтобы приготовить 2 л такого раствора?
12. Рассчитать процентную концентрацию 0,1 молярного раствора KCl . Сколько надо взять соли, чтобы приготовить 3 л такого раствора?
13. Определить массовую концентрацию 20 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 10 %-ного раствора HNO_3 ?
14. Определить массовую концентрацию 10 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 5 %-ного раствора HNO_3 ?
15. Определить массовую концентрацию 20 %-ного раствора H_2SO_4 . Сколько надо испарить воды из 2-х л этого раствора, чтобы получить 40 % раствор H_2SO_4 ?
16. Определить массовую концентрацию 26 %-ного раствора HCl . Сколько надо растворить хлористого водорода, чтобы получить 2 л указанного раствора?
17. Определить массовую концентрацию 60 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 1 л 10 %-ного раствора HNO_3 ?
18. Определить массовую концентрацию 40 %-ного раствора HNO_3 . Сколько надо взять этого раствора, чтобы приготовить 2 л 15 %-ного раствора HNO_3 ?

19. Какой объем 80 %-ной серной кислоты, потребуется для приготовления 1 л 0,2 М раствора?

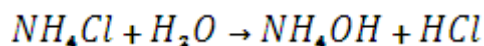
5-практическая работа

Химические свойства растворов

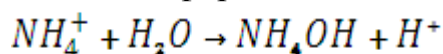
Пример 1. Записать уравнения гидролиза для солей: NaCl, NH₄Cl, Al(NO₃)₃, CH₃COOK, CH₃COONH₄, Al₂S₃. Как меняется pH водных растворов этих солей? В каком случае гидролиз протекает необратимо?

Решение: а) NaCl образована сильным основанием NaOH и сильной кислотой HCl. гидролизу не подвергается, т.к. ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы этой соли имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7).

б) NH₄Cl образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизуются по катиону:



В ионной форме:



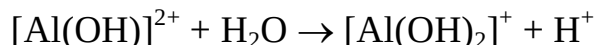
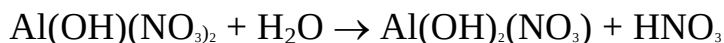
Для водного раствора данной соли pH < 7, т.к. анионы OH⁻ связаны образовавшимся слабым электролитом NH₄OH, а катионы H⁺ создают кислотную среду в растворе.

в) Al(NO₃)₃. образована многовалентным катионом, поэтому протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

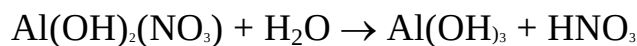
1 степень:

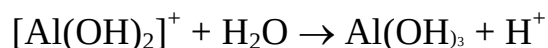


2 степень:



3 степень:





Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо - по второй ступени и совсем слабо - по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени.) Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролиз протекает по катиону, а реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

г) CH_3COOK образована сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой, поэтому гидролизуеться по аниону:

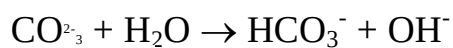
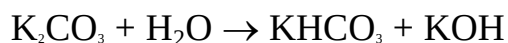


KOH в ионной форме:

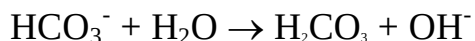
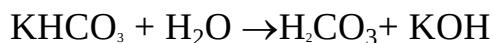


кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 **ступень:**

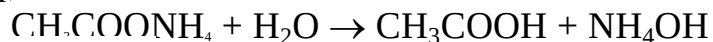


2 **ступень:**

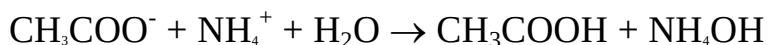


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая - слабо, о чём свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия. (Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли). Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водный раствор соли имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

д) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ образована слабым основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуеться и по катиону и по аниону:



Или в ионной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота.

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5};$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$K_D(\text{NH}_4\text{OH}) > K_D(\text{CH}_3\text{COOH})$, поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной:

$$(\text{pH} = 7-8).$$

е) Al_2S_3 . Гидролиз протекает необратимо с образованием летучих и мало-растворимых продуктов:



Поскольку и катионы H^+ и анионы OH^- связаны образованием малодиссоциирующих продуктов, то для данного раствора, учитывая растворимость H_2S в воде, $\text{pH} < 7$.

Задачи для самостоятельного решения

Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют водные растворы этих солей?

1. CH_3COOH , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2. NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
3. $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2SO_4
4. CuSO_4 , MgHPO_4 , ZnS
5. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CaCO_3
6. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3
7. NaClO , KNO_2 , Na_3PO_4
8. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, MgHPO_4 , CH_3COONa
9. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, CuSO_4
10. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, AlCl_3 , ZnS
11. Li_2S , AlPO_4 , NiSO_4
12. Na_2S , CoCl_2 , Na_2CO_3
13. K_2CO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
14. RbCl , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
15. NiSO_4 , CoCl_2 , RbCl
16. Смешали равные объемы 0,01 М раствора AgNO_3 и 0,04 М раствора HI . Будет ли образовываться осадок, если произведение растворимости AgI равно $9,7 \cdot 10^{-10}$. Плотность всех растворов принять равными 1 г/мл.
17. Определить степень диссоциации кислоты H_2S , если ее константа

диссоциации равна $1,23 \cdot 10^{-10}$. При решении воспользоваться уравнением Оствальда. Рассматривать суммарное уравнение диссоциации: $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

18. Определить степень диссоциации кислоты HF, если ее константа диссоциации равна $6,67 \cdot 10^{-4}$. При решении воспользоваться уравнением Оствальда.

19. Что такое pH и pOH? Чему равен pH = 0,02 молярных растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония, если степень их диссоциации, при данных условиях равна 3,1 %?

20. Что такое pH и pOH? Чему равен pH = 0,1 молярных растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония, если степень их диссоциации, при данных условиях равна 1,3 %?

21. Смешали равные объемы 0,02 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 0,02 М раствора KOH. Будет ли образовываться осадок, если произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равно $5,5 \cdot 10^{-6}$. Плотность всех растворов принять равными 1 г/мл.

6-практическая работа

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Пример 1. Определите, является ли реакция окислительно-восстановительной?

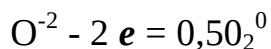
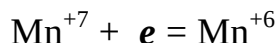
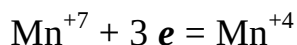
Если да, то в каких частицах атомы меняют **степень окисления**? Рассчитайте **степень окисления** этих атомов.

- а) $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
- б) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$
- в) $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$
- г) $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

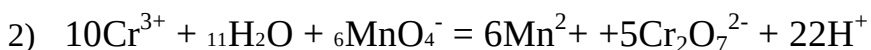
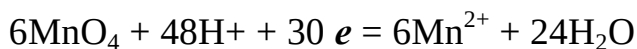
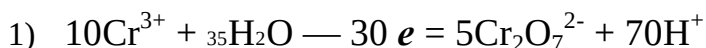
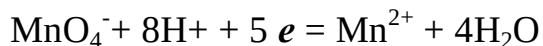
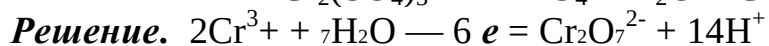
Решение. Окислительно-восстановительными являются реакции а), б) и в), так как в них участвуют молекулы, атомы которых меняют **степень окисления**.

Пример 2. Уравнять ОВР методом электронного баланса.

Решение.

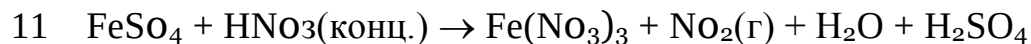
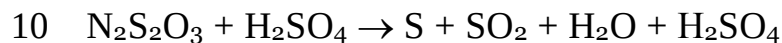
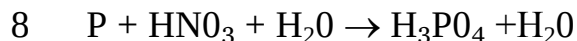
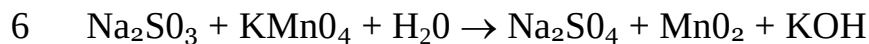
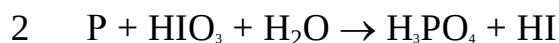
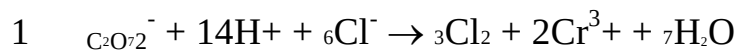


Пример 3. Уравнять ОВР методом электронно-ионного баланса.



Задачи для самостоятельного решения

Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. К какому типу они относятся?



- 12 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- 13 $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 14 $\text{Ti} + \text{HCl} \rightarrow \text{TiCl}_3 + \text{H}_2 \mid$
- 15 $\text{K}_2\text{S} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 16 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 17 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 18 $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 19 $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaOI} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- 20 $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 21 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

Какие из приведенных реакций, протекающих по схемам, являются окислительно-восстановительными? Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

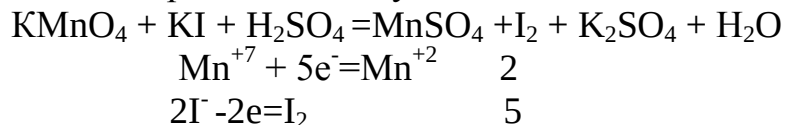
22. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,
23. $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
24. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
25. $\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
26. $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
28. $\text{NH}_3 + \text{NaClO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$

7-практическая работа

Тема: Влияние среды на течение реакций окисления-восстановления.

Во многих случаях окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: нейтральной, кислой или щелочной. Кислоты и щелочи расходуются при этом на образование солей и воды.

Пример. При взаимодействии перманганата калия с иодидом калия в кислой среде реакция выражается следующей схемой:



Так как молекулы иода двухатомны, коэффициенты нужно удвоить. Расставляем коэффициенты в уравнении перед формулами окислителя, восстановителя, окисленной и восстановленной форм, а затем сульфата калия:



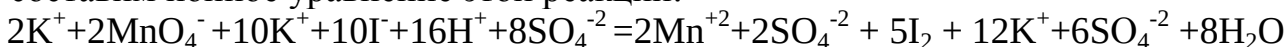
В приведенном здесь уравнении не поставлены коэффициенты перед формулами серной кислоты и воды. Число молекул H_2SO_4 должно соответствовать числу молекул MnSO_4 и K_2SO_4 , образующихся при реакции. Подсчитывая число кислотных остатков в двух молекулах MnSO_4 и шести молекулах K_2SO_4 , определяем, что в реакции участвует восемь молекул H_2SO_4 :



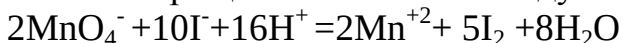
После этого легко установить число образовавшихся молекул воды. Для этого подсчитываем число атомов водорода, обозначенных в левой части уравнения. Получается шестнадцать. Следовательно, перед формулой воды надо поставить коэффициент 8. На образование воды идет кислород, освободившийся при восстановлении KMnO_4 . После подстановки коэффициента перед формулой воды проверяется правильность уравнения путем подсчета атомов кислорода в обеих частях:



Чтобы лучше уяснить роль кислоты в рассмотренной здесь реакции, составим ионное уравнение этой реакции:

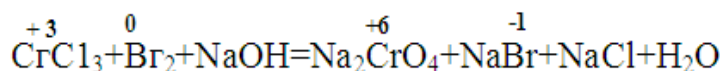


После сокращения оно имеет следующий вид:



Из этого уравнения видно, что окисление ионов I^- в свободный иод ионами Mn^{+2} сопровождается связыванием ионов H^+ в молекулы воды. Следовательно, кислая среда является необходимым условием этой реакции.

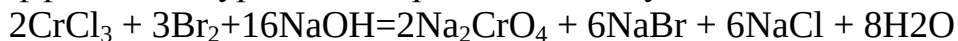
Пример. Реакция окисления хлорида хрома (III) бромной водой протекает в щелочной среде:



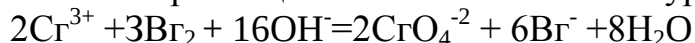
этой реакции с одной молекулой CrCl_3 взаимодействуют три атома брома, а в результате реакции образуются одна молекула Na_2CrO_4 , три молекулы NaBr и три молекулы NaCl . Поскольку бром находится в виде молекул Br_2 , коэффициенты удваивают:



Подсчитывая число атомов натрия в правой части уравнения, находим, что гидроксида натрия в реакции должно участвовать шестнадцать молекул. Тогда число образовавшихся молекул воды будет восемь. После расстановки коэффициентов уравнение принимает следующий вид:



Для выяснения роли щелочи составим ионное уравнение реакции:



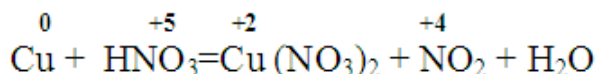
Отсюда видно, что окисление ионов Cr^{3+} в CrO_4^{2-} бромом сопровождается потреблением гидроксид ионов. Следовательно, реакцию надо проводить в щелочной среде.

В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их — в кислой среде.

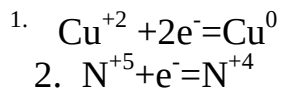
Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

Число молекул кислоты в реакции будет слагаться из числа молекул кислоты, затраченной на окисление (восстановление), и кислоты, израсходованной на солеобразование. В связи с этим в методику составления уравнений должны быть внесены некоторые добавления. Поясним это на примере.

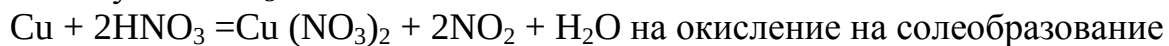
Пример. При взаимодействии меди с концентрированной азотной кислотой реакция выражается следующей схемой:



Часть атомов азота из азотной кислоты при этой реакции не изменила степени окисления, т. е. часть азотной кислоты не приняла участия в окислении меди. Эта часть азотной кислоты участвовала в образовании соли, нитрата меди (II). Электронное уравнение:



Таким образом, для окисления одного атома меди расходуется две молекулы HNO_3 . Кроме того, на образование одной молекулы соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется еще две молекулы HNO_3 :



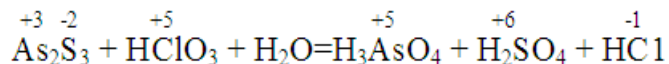
Подсчитываем число атомов водорода в левой части уравнения и определяем, что воды образовалось две молекулы:



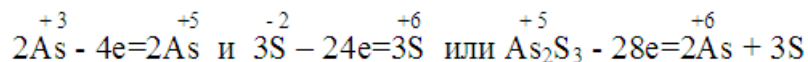
Проверка правильности уравнения производится подсчетом атомов кислорода.

Более сложными бывают реакции, в которых окислению (или восстановлению) подвергаются атомы или ионы не одного, а нескольких элементов в одной молекуле.

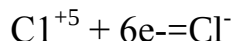
Пример. Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой:



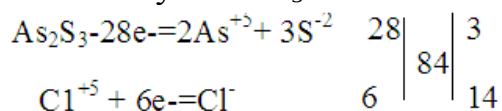
As^{+3} здесь окисляется в As^{+5} , а S^{-2} в S^{+6} . Каждый атом As^{+3} теряет при этом два электрона, а атом S^{-2} теряет восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы As_2S_3 , отдают при окислении двадцать восемь электронов:



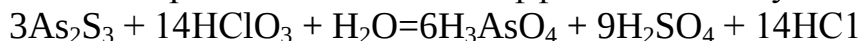
Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами Cl^{+5} в хлорноватой кислоте. Атом Cl^{+5} , переходя в ион Cl^- в хлориде калия, принимает шесть электронов:



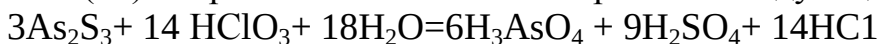
Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул As_2S_3 надо двадцать восемь молекул HClO_3 . Составляем схему:



Сократив коэффициенты на 2, получим, что на три молекулы As_2S_3 надо четырнадцать молекул HClO_3 . При этом получается шесть молекул мышьяковой кислоты, девять молекул серной кислоты и четырнадцать молекул соляной кислоты. После расстановки этих коэффициентов получаем:



Чтобы уравнивать число атомов водорода, ставим в левой части уравнения перед формулой воды коэффициент 18. Тогда реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой изобразится следующим уравнением:



В правильности уравнения реакции можно убедиться путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, проходящих в растворах, иногда применяют ионноэлектронный метод (метод полуреакций). В его основе лежит составление ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы реакции следует пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков — в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакций.

Пример. Реакция окисления иодида калия в кислой среде с помощью перманганата калия выражается схемой:

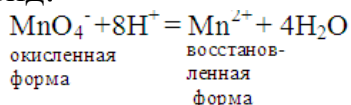


Запишем уравнение этой реакции в краткой ионной форме:



Из уравнения следует, что ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} . Опыт показывает, что в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода образуют молекулы воды.

В правильно написанном уравнении реакции отражается сохранение как числа атомов, так и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Поэтому уравнение полуреакции после расстановки коэффициентов будет иметь вид:

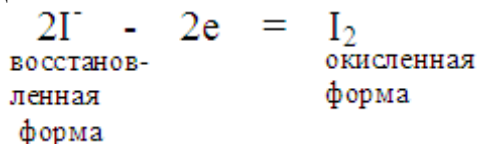


Далее надо, чтобы в полуреакции восстановления MnO_4^- равенство было не только по числу атомов элементов, но и по зарядам. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет -7, а справа 4-2. Поэтому к левой части уравнения допишем 5e⁻:

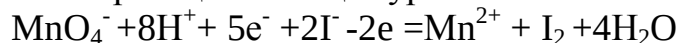


Полуреакция окисления ионов иода: $2\text{I}^- = \text{I}_2$

Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять 2e⁻:



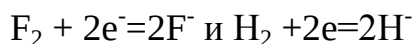
Суммируем уравнения реакций в общее уравнение:



Подставим соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем и составим уравнение окислительно-восстановительного процесса в молекулярной форме (H_2SO_4 взята в качестве среды):



Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, пользуются величинами электродных или окислительно-восстановительных потенциалов. Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная частица как восстановитель, и наоборот. Например, стандартные потенциалы процессов



равны соответственно +2,85В и -2,23В. Следовательно, молекула F_2 — сильный окислитель, а ион H^- — сильный восстановитель.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предсказать возможность осуществления и

направленность окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный процесс может протекать в выбранном направлении при условии, если разность потенциалов имеет положительное значение, а следовательно, и ЭДС системы является положительной величиной.

Приведем примеры.

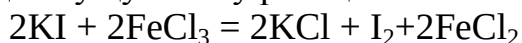
Пример 1. Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов I^- , Br^- , F^- в качестве окислителя ион Fe^{3+} .

Находим в таблице 7 окислительно-восстановительные потенциалы пар:

$$E^\circ_{(2I^-/I_2)} = 0,53 \text{ В}; \quad E^\circ_{(2F^-/F_2)} = 2,85 \text{ В}$$

$$E^\circ_{(2Br^-/Br_2)} = 1,08 \text{ В}; \quad E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77 \text{ В}$$

Определяем электродвижущую силу реакции:



$$\text{ЭДС} = E^\circ \text{ окислителя} - E^\circ \text{ восстановителя}$$

$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+0,53) = 0,24 \text{ (В)}$$

Следовательно, реакция возможна с напряжением 0,24 В. Ионы Br^- и F^- не окисляются ионами Fe^{3+} вследствие того, что ЭДС этих реакций отрицательная величина. Так,



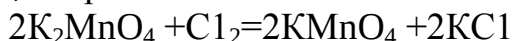
$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+1,08) = -0,31 \text{ (В)}$$

Наоборот, Br_2 может окислить ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} :



$$\text{ЭДС} = 1,08 - (+0,77) = 0,31 \text{ (В)}$$

Пример 2. Перманганат калия $KMnO_4$ можно получить окислением манганата калия K_2MnO_4 хлором:



Можно ли вместо хлора применить бром или иод? Находим электродные потенциалы пар:

$$E^\circ_{(MnO_4^{2-}/MnO_4^-)} = 0,56 \text{ В}; \quad E^\circ_{(2Cl^-/Cl_2)} = 1,36 \text{ В}$$

$$E^\circ_{(2Br^-/Br_2)} = 1,08 \text{ В}; \quad E^\circ_{(2I^-/I_2)} = 0,53 \text{ В}$$

Вычисляем ЭДС реакций для случаев, когда предполагаемыми окислителями являются: а) хлор, б) бром и в) иод:

$$\text{а) } \text{ЭДС} = 1,36 - (+0,56) = 0,80 \text{ (В)}$$

$$\text{б) } \text{ЭДС} = 1,08 - (+0,56) = 0,52 \text{ (В)}$$

$$\text{в) } \text{ЭДС} = 0,53 - (+0,56) = -0,03 \text{ (В)}$$

Следовательно, для получения $KMnO_4$ из K_2MnO_4 в качестве окислителей можно использовать только хлор и бром, но нельзя иод.

В приведенных примерах были использованы величины стандартных электродных потенциалов (E°).

Стандартный электродный потенциал - это потенциал данного электродного процесса при условии, что концентрации в растворе всех участвующих веществ равны единице. В случае, если концентрации веществ не равны единице,

рассчитывают соответствующие им величины окислительно-восстановительных потенциалов E :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{C_{окисл}^x}{C_{восст}^y}$$

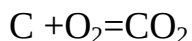
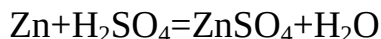
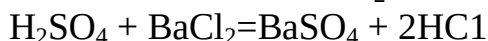
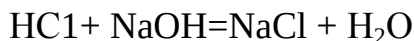
где E — искомый электродный потенциал системы, E^0 — стандартный электродный потенциал, n — число передаваемых в электродном процессе электронов, x и y — коэффициенты при окислителе и восстановителе.

При решении большого количества задач по определению возможности и направленности окислительно-восстановительных реакций следует помнить:

1. *Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.*
2. *Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакций в первую очередь в большинстве случаев протекает та, ЭДС которой наибольшая.*

Задачи для самостоятельного решения

1. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



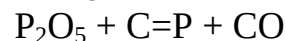
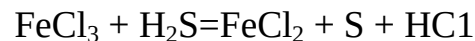
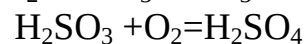
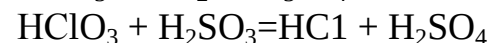
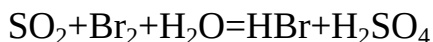
Могут ли быть окислительно-восстановительными реакции разложения, соединения, замещения и обмена?

2. Указать, что является окислителем и что восстановителем в реакциях:

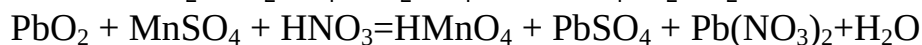
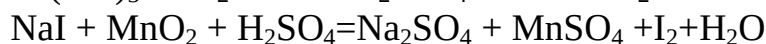
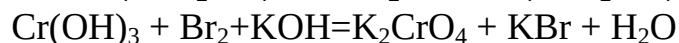
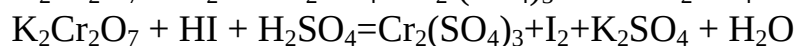
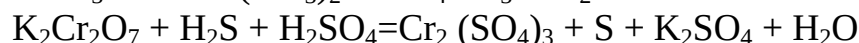
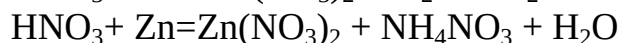


3. Указать, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и как восстановителями, так и окислителями: K^+ , Cl^- , S^{-2} , S^{+6} , S^{+4} , N^{+3} , N^{+4} , N^{+5} , N^{-3} .

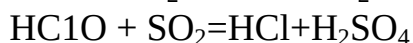
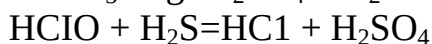
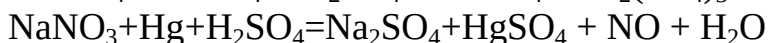
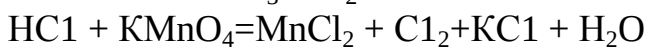
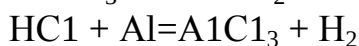
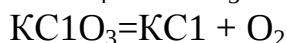
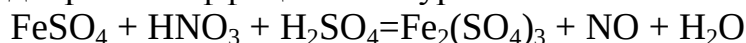
4. Подобрать коэффициенты в приводимых ниже уравнениях и указать окислитель и восстановитель:



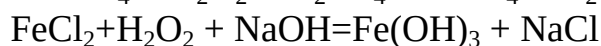
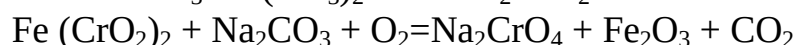
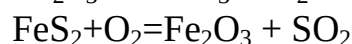
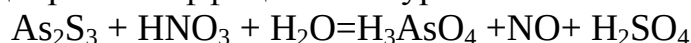
5. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



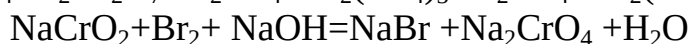
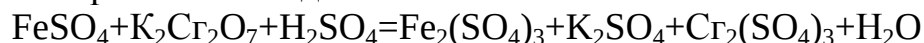
6. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



7. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



8. Подобрать коэффициенты в уравнениях следующих реакций, пользуясь ионноэлектронным методом:



9. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II): а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?¹

10. Могут ли одновременно находиться в растворе кислоты HBrO_3 и HI ?

11. Можно ли $\text{Co}(\text{OH})_2$ окислить пероксидом водорода?

12. Рассчитать эквиваленты и эквивалентные массы серной кислоты для окислительно-восстановительных процессов, происходящих при действии концентрированных ее растворов на Zn , Cu и Mg .

¹ Для ответа на вопросы упражнений 9, 10, 11, 12 воспользоваться таблицей 7, помещенной в приложении.

8-практическая работа

Тема: Электрохимические процессы

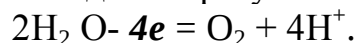
Пример 1. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди с использованием:

- а) инертных электродов;
- б) медных электродов.

Решение. CuSO_4 диссоциирует в растворе по уравнению: $\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

а) для инертных электродов:

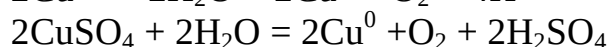
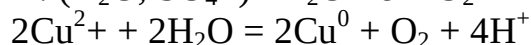
На катоде происходит восстановление ионов меди и образуется медь по реакции: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$, т.к. Cu расположен в ряду напряжений правее водорода. На аноде окисляется вода и образуется кислород по реакции:



Составляем уравнения полуреакций:

К: (H_2O , Cu^{2+}) $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ (восстановление)

А: (H_2O , SO_4^{2-}) $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (окисление)



б) для медных электродов:

Медь выделяется на катоде, анод растворяется, а количество CuSO_4 в растворе в течении всего процесса остается неизменным. Таким образом, на катоде так же как и в случае инертных электродов восстанавливается медь: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$, а на аноде происходит окисление меди (растворение анода) по реакции: $\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$

Составляем уравнения полуреакций:

К: (H_2O , Cu^{2+}) $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ (восстановление)

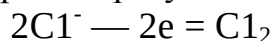
А: (H_2O , SO_4^{2-} , Cu^0) $\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$ (окисление)

Пример 2. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава хлорида калия.

Решение. KCl в расплаве диссоциирует по уравнению: $\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

На катоде происходит восстановление ионов калия и образуется калий по реакции: $\text{K}^+ + e = \text{K}^0$.

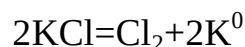
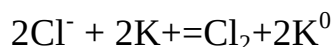
На аноде окисляются ионы хлора и образуется хлор по реакции:



Составляем уравнения полуреакций:

К: (K^+) $\text{K}^+ + e = \text{K}^0$ (восстановление)

А: (Cl^-) $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ (окисление)



Пример 3. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе:

а) расплава гидроксида калия;

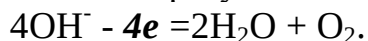
б) раствора гидроксида калия с инертными (нерастворимыми) электродами.

Решение. КОН диссоциирует по уравнению: $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

а) для расплава гидроксида калия:

На катоде происходит восстановление ионов калия и образуется калий по реакции: $\text{K}^+ + e = \text{K}^0$.

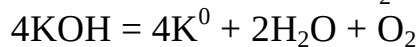
На аноде окисляются анионы OH^- и образуется кислород по реакции:



Составляем уравнения полуреакций:

К: $(\text{K}^+) \text{K}^+ + e = \text{K}^0$ (восстановление)

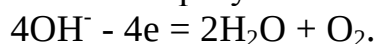
А: $(\text{OH}^-) 4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (окисление)



б) для раствора гидроксида калия с инертными (нерастворимыми) электродами:

Так как калий расположен в ряду напряжений левее водорода, то на катоде происходит восстановление воды и образуется водород по реакции: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

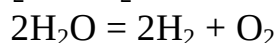
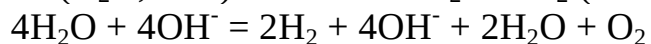
На аноде окисляются анионы OH^- и образуется кислород по реакции:



Составляем уравнения полуреакций:

К: $(\text{H}_2\text{O}, \text{K}^+) 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (восстановление)

А: $(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-) 4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (окисление)



Таким образом электролиз раствора гидроксида калия сводится к электролизу воды.

Пример 4. Определить массу металлического никеля, выделившегося на катоде при пропускании через раствор сульфата никеля NiSO_4 тока силой 5 ампер в течение 10 минут?

Решение. Воспользовавшись формулой Фарадея, запишем:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF} = \frac{58.69 \cdot 5 \cdot 600}{2 \cdot 96500} = 0.91 \text{ г}$$

В указанной формуле: $M=58,69$ г/моль - молярная масса никеля;

$n=2$ - число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;

$I=5$ А - сила тока, пропускаемого через электролизер; $t = 10 \cdot 60 = 600$ с - время протекания тока.

Пример 5. При электролизе раствора сульфата меди подается ток силой 10 А и используется медный анод массой 9 г. Сколько времени может протекать электролиз до полного растворения анода?

Решение. Воспользуемся формулой (12.7). Выразим из нее время:

$$t = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot I} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 96500}{63,52 \cdot 10} = 2734,5 \text{ с}$$

В указанной формуле: $M=63,5$ г/моль - молярная масса меди; $n=2$ - число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления; $I=10$ А - сила тока, пропускаемого через электролизер; $m=9$ г - масса анода (масса меди, которая восстановится на катоде).

Пример 6. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 8 А, чтобы получить 10 л водорода (при н. у.)?

Решение. Воспользовавшись формулой (12.8), выразим из нее время:

$$t = \frac{V \cdot n \cdot F}{V_m \cdot I} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 96500}{22,4 \cdot 8} = 180 \text{ мин}$$

Пример 7. Сколько граммов КОН образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение. При электролизе K_2SO_4 на катоде и аноде протекают следующие процессы

К: $(H_2O, K^+) 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (восстановление)

А: $(H_2O, SO_4^{2-}) 2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ (окисление)

$6H_2O = 2H_2 + O_2 + 4H^+ + 4OH^-$

$2K_2SO_4 + 6H_2O = 2H_2 + O_2 + 2H_2SO_4 + 4KOH$

Из уравнения реакции видно, что $n=4$, соответственно на один моль кислорода выделяется 4 моля КОН. 11,2 л кислорода составляют

$$\frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моль}$$

Тогда КОН образуется 2 моль или $2 \cdot M = 2 \cdot 56 = 112$ г, где

$M=56$ г/моль - молярная масса гидроксида калия.

Пример 8. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен - 2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в моль/л.

Решение. Стандартный потенциал магния берем из приложения.

Задача решается на основании уравнения Нернста:

$$E_{\frac{Mg^{+2}}{Mg}} = E^{\circ}_{\frac{Mg^{+2}}{Mg}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Mg^{+2}]$$

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [Mg^{+2}]$$

$$\lg [Mg^{+2}] = -1,3793$$

$$[Mg^{+2}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Электролиз водного раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 3 А в течение 1 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся на электродах веществ.
2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора $MgSO_4$. В обоих случаях анод угольный. Сколько газа выделится на аноде, если пропустить 1000 Кл электричества?
3. При электролизе водного раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 300 см^3 кислорода, измеренного при н.у. Сколько граммов меди выделилось на катоде?
4. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора K_2SO_4 при силе тока 10 А в течение 2 ч?
5. Электролиз водного раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2А в течение 2 ч. Потом силу тока увеличили до 5 А и электролиз проводили еще в течении 1 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?
6. Составить уравнения электролиза водного раствора $NaOH$ и расплава $NaOH$.
7. Электролиз водного раствора сульфата калия проводили в течение 2 ч, в результате чего выделилось 8 л газа, измеренного при н.у. Вычислите силу тока.
8. При электролизе водных растворов $Mg(NO_3)_2$ и $ZnCl_2$, соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,5 г газа, измеренного при нормальных условиях. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде; на анодах?
9. Сколько будет продолжаться процесс рафинирования меди при силе тока 10 А и массе анода 1 кг?
10. Вычислите массу серной кислоты, образующейся возле анода при электролизе водного раствора Na_2SO_4 , если на аноде выделяется 2 л газа, измеренного при н.у.? Укажите вещество, выделяющееся на катоде, и вычислите его массу.
11. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе следующих водных растворов в случае угольного анода:
 $Al_2(SO_4)_3$, $AgNO_3$, $CuBr_2$;
 KBr , KOH , NaI ;
 $CdSO_4$, $CuSO_4$, Na_2SO_4 ;
 $Mg(NO_3)_2$; $NaOH$; $ZnBr_2$;
 $CuBr_2$; H_2SO_4 ; K_2CO_3 ;
12. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава $LiCl$. Расчитать напряжение разложения этой соли.

13. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава MgCl_2 . Рассчитать напряжение разложения этой соли.
14. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава KCl . Рассчитать напряжение разложения этой соли.
15. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава KOH . Рассчитать напряжение разложения гидроксида.
16. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,02 В меньше его стандартного электродного потенциала.
17. При какой концентрации ионов Cu^{+2} (в моль/л) потенциал медного электрода будет в 2 раза меньше его стандартного электродного потенциала.
18. Марганцевый электрод в водном растворе сульфата марганца имеет потенциал -2,0 В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{+2} в моль/л.

9-практическая работа

Полимерные соединения органических веществ

Пластические массы (пластмассы) - это многокомпонентные системы, основой которых является один или несколько полимеров. Полимер связывает в единое целое компоненты системы и придает им определенные свойства. Полимерное вещество является связующим. Кроме полимера в состав пластмасс входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители и др. Эти добавки улучшают эксплуатационные свойства полимеров, а так же облегчают их перерабатываемость.

В зависимости от поведения при повышенных температурах полимеры делятся на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты). К термопластам относят полимеры, которые можно неоднократно переводить из твердого в жидкое состояние (при нагреве) без каких либо химических превращений и заметного ухудшения их физико-механических характеристик. К ним относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т.п. Характерной способностью этих материалов является возможность повторной переработки на другие изделия, что особенно важно с экологической точки зрения.

Реактопласты или термореактивные полимеры после их получения при нагреве также могут переходить в вязкотекучее состояние, но потом необратимо твердеют за счет образования сетчатой структуры. К подобным ВМС относятся мочевино-формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы, поли-

эфирные, эпоксидные и карбамидные смолы. Соответственно вторичная переработка подобных материалов возможна только в твердом виде.

Задачи для самостоятельного решения

1. Как классифицируются полимеры по пространственной структуре макромолекулы? приведите соответствующие примеры наиболее распространенных полимерных материалов.
2. Дайте определение мономера, полимера и сополимера. Опишите виды пространственных структур сополимеров.
3. Что такое гомоцепные и гетероцепные полимеры? Атомы каких элементов наиболее часто встречаются в гетероцепных полимерах и почему? Объяснения проиллюстрируйте конкретными примерами.
4. Что такое степень полимеризации и молекулярная масса полимера? Как влияет последняя на агрегатное состояние полимеров? Приведите примеры.
5. Покажите на конкретных примерах различие механизмов цепной и ступенчатой реакций полимеризации. Каковы особенности радикальной и ионной полимеризации.
6. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена. Чем различаются полиэтилен высокого, среднего и низкого давления?
7. Напишите уравнения полимеризации фторопласта-4 и фторопласта. Какой из указанных материалов отличается более высокой коррозионной стойкостью?
8. Что такое процесс поликонденсации? Напишите реакцию получения полиамида, нейлона, путем поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами. Какие побочные продукты при этом получают?
9. Напишите реакцию получения ацетилена из карбида кальция. как можно получить винилхлорид из ацетилена? Напишите уравнения полимеризации винилхлорида.
10. Какое соединение получается при взаимодействии метакриловой кислоты с метиловым спиртом? Опишите процесс полимеризации получаемого соединения.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Порядок работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо знать и соблюдать следующие правила:

1. Перед приходом на занятия ознакомиться с темой занятия по методическому руководству, учебнику и по записям лекций.

2. Перед проведением опыта прочитать соответствующее описание, подготовить все, что требуется для проведения опыта, выяснить все непонятные вопросы у преподавателя и только после этого приступать к выполнению работы.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности, указанные в специальной инструкции по технике безопасности и в методическом руководстве.

4. Рабочее место содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Перед уходом из лаборатории привести рабочее место в порядок, выключить воду, газ, электронагревательные приборы и вытяжную вентиляцию.

5. Методические руководства и книги во время выполнения работы следует оберегать от попадания на них воды, химических реактивов и т. д.

6. Категорически запрещается ставить склянки с реактивами на книги, тетради и т. п.

7. При пользовании реактивами придерживаться правил:

а) прежде чем брать реактив с полки, внимательно прочесть этикетку с названием реактива, вернуть затем реактив на то же место и снова прочесть этикетку;

б) все склянки с растворами держать закрытыми и открывать их только во время употребления; закрывая склянки, не путать пробок, так как в этом случае реактивы загрязняются и становятся непригодными;

в) не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие места;

г) сухие реактивы брать чистым шпателем, специальной ложечкой, чистой, сухой пробиркой;

д) если в руководстве не указано, какое количество вещества необходимо взять для проведения в пробирке того или иного опыта, следует брать сухое вещество в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствор – не более $1/6$ объема пробирки;

е) неизрасходованные реактивы ни в коем случае не вы сыпать или выливать обратно в те склянки, из которых они взяты;

ж) остатки растворов, содержащие серебро, ртуть, бром и иод, выливать в специальные банки, находящиеся в вытяжных шкафах.

8. Без разрешения преподавателя ни в коем случае не проводить опыты, не предусмотренные в соответствующем руководстве.

2. Меры предосторожности

Во избежание несчастных случаев необходимо:

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.

2. Опыты с легко воспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.

3. При работе с металлическим натрием и другими щелочными металлами остерегаться воды. Хранить щелочные металлы под керосином, не содержащим влаги. Обрезки щелочных металлов сдавать лаборанту и ни в коем случае не бросать в баки для мусора или в раковины.

4. При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда помещать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

5. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.

6. Нюхать какие бы то ни было вещества в лаборатории с осторожностью, не наклоняясь над пробиркой и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки. Такие сильные яды, как мышьяковистый, фосфористый водород и т. п., нюхать нельзя.

7. Со всеми веществами в лаборатории обращаться как с более или менее ядовитыми, так как более 3/4 веществ, применяемых в лаборатории, ядовиты.

8. При работе с твердыми щелочами (измельчение крупных кусков в ступке, приготовление смесей для сплавления и т. д.) обязательно надевать защитные очки. Брать щелочь разрешается только щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места.

9. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать осторожно и небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот.

10. Работу со ртутью производить над специальными противнями.

11. Не принимать пищу в лаборатории.

12. Не бросать в водопроводные раковины бумагу, битое стекло, остатки металлов и т. д. Для этого следует пользоваться специальными мусорными ящиками или баками.

3. Оказание первой помощи

Для оказания первой помощи пострадавшему необходимо:

1. При попадании на кожу (рук, лица и т. д.) концентрированных кислот (серной, азотной и др.) немедленно промыть обожженное место большим количеством воды, после чего наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором танина или 3% раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратиться немедленно к врачу.

2. При ожоге кожи растворами щелочей промывать водой обожженный участок кожи до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего наложить повязку из спиртового раствора танина или 3% раствора перманганата калия.

3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.

4. При ожоге кожи горячими предметами (стекло, металлы и т. д.) наложить сначала повязку из спиртового раствора танина или 3% раствора перманганата калия, а затем жирную повязку с мазью от ожогов.

5. При ожогах фосфором удалить с поверхности тела остатки фосфора, наложить на обожженное место повязку, смоченную 2% раствором сульфата меди и обратиться к врачу.

6. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, окисью углерода немедленно вывести пострадавшего на воздух и одновременно обратиться к врачу.

7. При отравлении соединениями мышьяка и ртути, а также цианистыми солями немедленно обратиться к врачу.

4. Оформление результатов лабораторных работ

Все работы, за исключением небольшого числа опытов, выполняются студентом индивидуально.

После окончания опыта все наблюдения и результаты надо тотчас же занести в специальную тетрадь - лабораторный журнал (не следует делать записи в черновиках и на отдельных листочках бумаги). Записи в журнале должны быть аккуратными, с широкими интервалами между строчками и полями. Они должны включать: уравнения реакций, краткое описание течения процесса, условия проведения опытов, результаты наблюдений (выпадение

или растворение осадков, изменение цвета, выделение газа), выводы и ответы на вопросы, содержащиеся в описании опыта, рисунки, если они приводятся в руководстве. Если по условиям опыта нужно произвести расчеты, то следует их приводить полностью, не опуская промежуточных вычислений. Необходимо выполнять все указания по оформлению работы, приводимые в руководстве.

- Оформление каждой лабораторной работы рекомендуется начинать с новой страницы с указанием даты, наименования темы и названий опытов.

На обложке лабораторного журнала следует указать свою фамилию, имя, отчество, факультет, курс и группу.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

теоретический часть

Скорость химических реакций в гомогенных системах. Системой в химии называется часть пространства, заполненная веществом или смесью веществ и отграниченная от окружающей среды. Отдельные части системы, имеющие на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающие поверхностью раздела, называются фазами.

Смесь газов, вода, растворы являются примерами гомогенных систем (число фаз-1).

К гетерогенным системам относятся системы, состоящие из нескольких фаз, например:

вода-лед-водяной пар (число фаз-3);

вода-кислород-водород (число фаз-2).

Химические реакции протекают с различной скоростью. Эта скорость измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре, а время-в секундах.

Скорость химических реакций зависит от различных факторов. Основным из них является природа реагирующих веществ. Скорость химических реакций также зависит от концентрации реагирующих веществ и от условий, при которых осуществляется реакция.

Для того чтобы молекулы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение. Следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы реагирующих веществ, тем больше будет скорость

реакции. Число столкновений молекул в единицу времени зависит от скорости их движения и от количества их в единице объема, т. е. от температуры и концентрации веществ.

Следует отметить, что не каждое столкновение между молекулами приводит к образованию новых веществ. Химическое взаимодействие происходит только между «активными» молекулами, т. е. обладающими в момент столкновения большей энергией, чем средняя энергия молекул в системе. Избыток над средней энергией молекул, необходимый для того, чтобы реакция началась, называется *энергией активации*. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше и число «активных» молекул в единице объема, а следовательно, и скорость реакции.

Закон действия масс. Н. Н. Бекетов (1865 г.) впервые установил влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса и на его направление. Позднее (1867 г.) норвежские ученые Гульдберг и Вааге сформулировали это положение в более общей форме: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ* (закон действия масс). Если в реакцию вступают два вещества А и В ($mA + nB = pC$), то математическое выражение закона действия масс для данной реакции будет:

$$V = k [A]^m [B]^n,$$

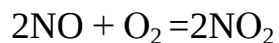
где V -скорость реакции,

$[A]$ и $[B]$ -молярные концентрации веществ А и В,

k -константа скорости реакции,

m и n -коэффициенты в уравнении реакции.

Пример:

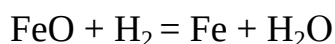


$$V = k [NO]^2 [O_2]$$

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы и от температуры. Ее численное значение равно скорости реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ равны единице.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Закономерности, определяющие течение реакций в гомогенных системах, распространяются на гетерогенные системы не в полной мере. Например, в гетерогенной системе газ-твердое вещество, столкновение между молекулами газа и твердого вещества может происходить лишь на поверхности раздела фаз. Концентрация твердого вещества представляет собой постоянную величину и входит в константу скорости. Например, для восстановления оксида железа (II) водородом



скорость реакции пропорциональна только концентрации водорода, т. е.

$$V = k [\text{H}_2]$$

В гетерогенных системах реакция проходит на поверхности раздела фаз, поэтому, чем больше поверхность соприкосновения, тем больше скорость реакции. Вот почему твердые вещества значительно быстрее реагируют в измельченном состоянии.

Влияние температуры на скорость реакции. С повышением температуры увеличивается доля активных молекул в системе, а следовательно, увеличивается и число столкновений активных молекул в единицу времени. В связи с этим при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает примерно в 2—4 раза.

$$g_2 = g_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C , называется γ - температурным коэффициентом реакции. Обычно он равен 2-4.

Для случая, когда температурный коэффициент реакции равен двум, математическое выражение зависимости скорости реакции от температуры имеет следующий вид:

$$\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}_1 \cdot 2^n$$

где $\mathcal{Q}_2$ - скорость реакции при любой конечной (заданной) температуре, $\mathcal{Q}_1$ - начальная скорость,

n - число десятков градусов, на которое изменилась температура.

Пример. Определить, как изменится скорость химической реакции при повышении температуры от 20 до 50°C, если температурный коэффициент данной реакции равен двум:

$$\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}_1 \cdot 2^{\frac{50-20}{10}} = \mathcal{Q}_1 \cdot 8$$

т. е. скорость реакции возрастает в восемь раз.

Влияние катализатора на скорость химической реакции. Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются *катализаторами*. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества, состав и количество которых к концу реакции остаются без изменения.

Изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора называется *катализом*.

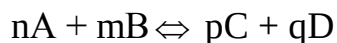
Различают катализ *гомогенный* и *гетерогенный* по тому, находятся ли катализатор и реагирующие вещества в одной или в разных фазах. При гетерогенном катализе соответственно имеется граница раздела фаз.

Катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии, получил название *микроретерогенного*. К этому роду катализа относятся биокаталитические процессы, в которых катализаторами являются ферменты.

Наряду с веществами, ускоряющими реакцию, применяют и вещества, замедляющие реакцию. Такие вещества называются *ингибиторами*.

Химическое равновесие. Все химические реакции можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, необратимыми - реакции, протекающие практически до конца в одном направлении. Число необратимых реакций ограничено: большинство реакций в той или иной мере обратимы.

В случае обратимого химического процесса



скорость прямой реакции (слева направо) по закону действующих масс выразится уравнением:

$$v_1 = k_1 [A]^n [B]^m$$

Скорость обратной (справа налево) выразится уравнением:

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^q$$

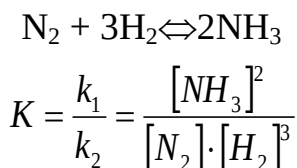
При установлении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_1 = v_2 \text{ или } k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^p [D]^q, \text{ откуда следует:}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m}$$

где [A], [B], [C] и [D]-равновесные концентрации веществ.

Так, например, для обратимого процесса



Приведенное выражение является уравнением химического равновесия. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ (величины всех концентраций возводятся в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов) становится равным некоторой постоянной величине K .

Величина K называется *константой химического равновесия* и представляет характерную для каждой обратимой реакции величину, которая определяется природой реагирующих веществ, не зависит от их концентрации, но зависит от температуры.

При повышении температуры константа равновесия увеличивается (если k_1 растёт интенсивнее, чем k_2), уменьшается (если k_2 растёт интенсивнее, чем k_1) или остается неизменной (если k_1 и k_2 изменяются с одинаковой интенсивностью).

С помощью уравнения константы равновесия можно определить концентрации веществ в момент равновесия, если известны величина K и исходные концентрации, и наоборот.

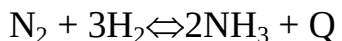
Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия в основном зависит от трех величин: а) концентраций реагирующих веществ, б) температуры и в) давления, если в реакции участвуют газы. При изменении хотя бы одной из указанных величин химическое равновесие, которое является подвижным, нарушается, и концентрации всех участвующих в реакции веществ начинают изменяться. Изменение концентраций продолжается до тех пор, пока отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ не станет равно константе равновесия данной реакции при данной температуре, т. е. пока скорости прямой и обратной реакций не сравняются. Тогда снова устанавливается равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях веществ.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением или сдвигом равновесия*. Если при этом увеличиваются концентрации веществ, обозначенных в правой части уравнения, то говорят, что равновесие смещается вправо; при увеличении концентрации веществ, обозначенных в левой части уравнения, говорят о смещении равновесия влево.

Направление, в котором смещается равновесие, определяется следующим правилом:

если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например концентрацию какого-либо из реагирующих веществ, или температуру, или давление, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению (принцип Ле-Шателье).

Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:



Согласно принципу Ле-Шателье уменьшение концентрации одного из компонентов вызовет сдвиг химического равновесия в сторону образования этого компонента. Уменьшение концентрации азота или водорода в приведенной системе вызовет смещение равновесия в сторону диссоциации аммиака, и наоборот. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (в данном примере в сторону обратной реакции), при понижении температуры - в сторону экзотермического процесса (в примере в сторону прямой реакции). При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к образованию меньшего числа молекул газов, а следовательно, и меньшего объема (в примере в сторону прямой реакции).

Катализаторы изменяют в равной мере скорость прямого и обратного процессов, способствуют скорейшему установлению равновесия в системе, не оказывая, однако, какого-либо влияния на состояние равновесия.

Ход лаборатории

Приборы и посуда.

- 1) Весы с разновесом.
- 2) Штатив с лапкой и кольцом.
- 3) Метроном или секундомер.
- 4) Кристаллизатор.
- 5) Пробирка с газоотводной трубкой.
- 6) Горелка.
- 7) Термометр на 100°C.
- 8) Прибор для изучения скорости гетерогенных реакций (рис. 1).
- 9) Два сообщающихся сосуда (рис. 2), заполненные оксидом азота (IV).
- 10) Штатив с пробирками.
- 11) Пробирки емкостью 50 мл с номерами (3 шт.).
- 12) Мерный цилиндр для воды на 25 мл.
- 13) Мерные цилиндры для раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ емкостью 25 мл (1 шт.) и для раствора серной кислоты H_2SO_4 емкостью 25 мл (1 шт.).

- 14) Химические стаканы емкостью 200 мл (2 шт.) и емкостью 25 мл (1 шт.).
- 15) Ступка.
- 16) Пипетка.
- 17) Шпатель.
- 18) Лучинка.

Реактивы и материалы.

- 1) Цинк гранулированный (протравленный) и в порошке.
- 2) Железо (порошок и стружка).
- 3) Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 4) Оксид марганца (IV) MnO_2 .
- 5) Оксид кремния (IV) - SiO_2 .
- 6) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,
- 7) Иодид калия KI .
- 8) Хлорид калия KCl .

Растворы.

- 1) Уксусная кислота CH_3COOH (0,1 н.).
- 2) Соляная кислота HCl (0,1 н.).
- 3) Азотная кислота HNO_3 (2 н.).
- 4) Серная кислота H_2SO_4 (2 н. и 1 : 200)
- 5) Пероксид водорода H_2O_2 (30%).
- 6) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,001 н. и насыщ.).
- 7) Роданид калия KSCN (0,001 н. и насыщ.).
- 8) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н. и 1 : 200).

- 9) Сульфат марганца (II) MnSO_4 или нитрат марганца (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.).
- 10) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.).
- 11) Индигокармин.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

а) К 1 н. раствору тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить 2 н. раствор серной кислоты H_2SO_4 . Наблюдать помутнение раствора, которое вызвано взаимодействием тиосульфата натрия и серной кислоты с выделением свободной серы:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, характеризует скорость реакции.

б) В три большие пронумерованные пробирки налить разбавленный (1:200) раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: в первую—5 мл, во вторую—10 мл, в третью—15 мл. К содержимому первой пробирки добавить затем 10 мл воды, а второй—5 мл воды. В три другие пробирки налить по 5 мл разбавленной (1:200) серной кислоты. В каждую пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить при помешивании по 5 мл приготовленной H_2SO_4 и определить время с момента добавления кислоты до помутнения раствора в каждой пробирке.

Записать результаты по следующей форме:

Пробирки	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Общий объем раствора, мл	Условная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время протекания реакции до появления мути, сек	Скорость реакции в условных единицах
1	5	10	5	20	1С		
2	10	5	5	20	2С		
3	15	—	5	20	3С		

Те же результаты изобразить графически, отложив на оси абсцисс условные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а на оси ординат—скорости реакции $v = 1/t$

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Сходятся ли ваши наблюдения с законом действия масс?

Зависимость скорости реакции от температуры. Для опыта взять разбавленные (1:200) растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 .

Налить в три большие пронумерованные пробирки по 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другие три пробирки—по 10 мл раствора серной кислоты и разделить их на три пары: по пробирке с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 в каждой паре.

Отметить температуру воздуха в лаборатории, слить вместе растворы первых двух пробирок, встряхнуть и определить время с момента добавления кислоты до помутнения раствора.

Две другие пробирки поместить в химический стакан с водой и нагреть воду до температуры на 10°C выше комнатной. За температурой следить по

термометру, опущенному в воду. Слить содержимое пробирок, встряхнуть и отметить время от слива до появления мути.

Повторить опыт с оставшимися двумя пробирками, нагрев их в том же стакане с водой до температуры на 20°C выше комнатной.

Записать результаты по следующей форме:

№ пробирки	Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Объем раствора H ₂ SO ₄ , мл	Температура, °C	Время до появления мути, сек	Скорость реакции в условных единицах.
1	10	10	0°c		
2	10	10	10°		
3	10	10	20°		

Составить график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры для данного опыта. Для этого на оси абсцисс нанести в определенном масштабе значения температуры опытов, а на оси ординат-величины скорости реакции $v = 1/t$.

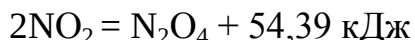
Сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры. Какие значения принимает температурный коэффициент для большинства химических реакций?

Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ. В небольшом стаканчике смешать по 10 мл 0,001 н. растворов хлорида железа (III) FeCl₃ и роданида калия KSCN. Написать уравнение этой обратимой реакции и выражение константы равновесия для нее.

Полученный раствор разлить поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавить немного концентрированного раствора хлорида железа (III), во вторую-концентрированного раствора роданида калия, в третью-немного кристаллического хлорида калия, а четвертую пробирку оставить для сравнения. Сравнить цвет жидкостей в пробирках. По изменению интенсивности окраски судят об изменении концентрации роданида железа (III) Fe(SCN)₃, т. е. о смещении равновесия. Объяснить изменение цвета на основании закона действия масс. Сместится ли равновесие при разбавлении полученных растворов?

Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия. Для опыта использовать два сообщающихся сосуда (рис.2),

заполненные оксидом азота (IV). Оксид азота (IV) полимеризуется, в результате обратимой реакции устанавливается равновесие:



NO_2 -газ темно-бурого цвета, N_2O_4 -бледно-желтый, почти бесцветный газ. Поэтому по изменению окраски смеси этих газов можно судить об изменении концентрации ее компонентов, т. е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции. Одну из колб прибора опустить в стакан с горячей водой, а другую-в стакан с холодной. Наблюдать изменение цвета газовой смеси в колбах. В какую сторону сместилось равновесие в каждой из колб? Вынуть сосуды из стаканов. Как изменяется окраска газа в этом случае? Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из принципа Ле Шателье.

Контрольные вопросы

1. *Что такое скорость химической реакции?*
2. *Назовите области протекания химических реакций.*
3. *Сформулируйте закон действующих масс для скорости реакции.*
4. *Что такое порядок химической реакции по веществу?*
5. *Физический смысл температурного коэффициента в уравнении Вант-Гоффа.*
6. *Что такое энергия активации химического процесса?*
7. *Как можно определить $E_{\text{акт}}$ по экспериментальным данным?*
8. *Каким образом можно ускорить гетерогенную реакцию?*
9. *Что такое каталитическая реакция? В чем сущность влияния катализатора?*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или нескольких веществ (компонентов). Причем одно (или несколько)-растворенное вещество-равномерно распределено в виде молекул, атомов или ионов в другом-растворителе.

Растворителем обычно считают вещество, агрегатное состояние которого совпадает с таковым для раствора.

Если агрегатные состояния всех компонентов раствора одинаковые, то растворителем считают то вещество, которого больше. Исключение составляет вода, которая всегда считается растворителем.

Растворимость жидкостей в жидкостях различная. Некоторые смешиваются друг с другом в любых соотношениях, другие практически нерастворимы друг в друге. Большинство же жидкостей имеет ограниченную взаимную растворимость. При повышении температуры растворимость жидкостей в одних случаях увеличивается, а в других уменьшается.

Растворимость газов в жидкостях очень различна. Большая часть газов лучше растворяется в менее полярных растворителях, чем в воде. Растворимость газов в воде уменьшается при нагревании и понижении давления. Для газов, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, существует следующая зависимость: *масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению, под которым находится газ (закон Генри).*

Если над жидкостью находится смесь газов, то каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Растворимость газов часто выражают через коэффициент абсорбции-число объемов газа, приведенных к 0°C и нормальному атмосферному давлению, растворяющихся в одном литре жидкости при парциальном давлении газа, равном $1,013 \cdot 10^5$ Па.

1. Приготовление растворов с заданной массовой долей вещества в растворе. а) Из твердого вещества и воды. Приготовить 200 г 5%-ного раствора карбоната натрия из кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды.

Вычислить, какая масса $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 200 г 5%-ного раствора в расчете на безводную соль Na_2CO_3 .

Отвесить эту массу измельченной соды в предварительно взвешенном стаканчике на весах с точностью до 0,01 г.

Рассчитать, какой объем воды необходим для растворения взятой навески. Отмерить мерным цилиндром этот объем воды. Вылить воду в стакан и растворить в ней отвешенную соль.

Измерить температуру приготовленного раствора и, если она не равна температуре, которая указана в таблице 4, довести ее до указанной величины, нагревая или охлаждая раствор.

Вылить раствор в сухой (или ополоснутый этим раствором) высокий узкий цилиндр и определить с помощью ареометра его плотность. Ареометр промыть водой, вытереть досуха и сдать лаборанту. Раствор вылить в приготовленную склянку.

По найденной плотности, пользуясь таблицей 4, определить w (%) Na_2CO_3 в растворе. Если в таблице нет этой величины плотности, а есть немного меньшая или большая, то использовать метод интерполяции. Сравнить полученную величину с заданной.

Рассчитать молярную и нормальную концентрации приготовленного раствора.

б) Из концентрированного раствора и воды. 1. Приготовить 250 г 10%-ного раствора кислоты из имеющегося в лаборатории раствора.

Определить ареометром плотность раствора серной (или соляной) кислоты, имеющейся в лаборатории. Найти в таблице 3 w (%) раствора кислоты, отвечающую найденной плотности. Рассчитать, какую массу этого раствора кислоты нужно взять для приготовления 250 г 10%-ного раствора, и затем пересчитать полученную величину навески на объем. Рассчитать нужный объем воды, отмерить его мерным цилиндром и влить в стакан.

Отмерить мерным цилиндром рассчитанный объем раствора кислоты, влить его в воду (в случае серной кислоты выливать тонкой струей при перемешивании) и тщательно перемешать раствор. Охладив его до температуры, указанной в таблице 6, перелить, в сухой высокий цилиндр и определить плотность ареометром. Слить полученный раствор кислоты в

приготовленную склянку. Пользуясь таблицей 3, определить w (%) полученного раствора и проверить таким образом точность выполнения опыта.

Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

2. Приготовить 200 мл раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$) из концентрированного раствора и воды.

Определить ареометром плотность концентрированного раствора. Найти w (%) гидроксида натрия (табл. 3) в исходном и получаемом растворах. Вычислить массу приготавливаемого раствора. Рассчитать навеску, а затем объем концентрированного раствора и объем воды, необходимые для приготовления заданного раствора.

Отмерить мерным цилиндром вычисленные объемы концентрированного раствора и воды, слить их, тщательно перемешать жидкость, после охлаждения вылить в сухой высокий цилиндр и определить ареометром плотность полученного раствора, а затем вылить его в склянку.

Определить расхождение найденной плотности и заданной в процентах. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

в) Смешивание двух растворов с различной массовой долей вещества в них. Приготовить 250г 8%-ного раствора хлорида натрия из 5%-ного и 20%-ного растворов. Пользуясь правилом смешения, найти требуемые массы исходных растворов.

Вычислить их объемы, определив плотность этих растворов (табл. 4).

Отмерить мерным цилиндром рассчитанные объемы растворов, слить их и хорошо перемешать. Вылить полученный раствор в цилиндр и определить ареометром его плотность и w (%) по таблице 4. Найти расхождение этой величины с заданной. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

2. Приготовление растворов определенной молярной и нормальной концентраций

а) Из твердого вещества и воды. Приготовить 250 мл 0,5 н. раствора хлорида бария BaCl_2 из $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и воды.

Рассчитать, какая масса $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 250 мл 0,5 н. раствора хлорида бария. Отвесить в предварительно взвешенном стаканчике эту массу соли на весах с точностью до 0,01 г. Взятую навеску всыпать через воронку в мерную колбу емкостью 250 мл и тщательно смыть дистиллированной водой с воронки оставшуюся на ней соль. Навеску в колбе растворить в малом объеме воды, долить колбу воду до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать. Перелить полученный раствор в сухой высокий цилиндр и определить ареометром его плотность и w (%) (табл. 4). Затем раствор вылить в склянку. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора. Установить расхождение концентрации полученного раствора с заданной.

б) Из концентрированного раствора и воды. Приготовить 250 мл 1 М раствора соляной (или серной) кислоты из раствора, имеющегося в лаборатории.

Определить ареометром плотность раствора кислоты, имеющегося в лаборатории. Найти его w (%) (табл.3). Вычислить навеску, а затем объем этого раствора, необходимый для приготовления заданного раствора. Отмерить мерным цилиндром рассчитанный объем раствора кислоты.

Налить в мерную колбу емкостью 250 мл около половины ее объема воды и влить в нее (в случае серной кислоты тонкой струей) через воронку раствор кислоты, отмеренный мерным цилиндром.

Смыть кислоту с воронки водой, взболтать раствор и охладить его до комнатной температуры. Долить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать. Вылить полученный раствор в сухой высокий цилиндр, определить ареометром его плотность и затем вылить в приготовленную склянку. Найти w (%), молярную и нормальную концентрации раствора. Сравнив вычисленную молярную концентрацию с заданной, установить точность выполнения опыта.

Электролитическая диссоциация. Электролиты-кислоты, основания и соли при растворении в полярных растворителях распадаются на заряженные частицы-ионы. Это явление называется *электролитической диссоциацией*.

Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита называется *степенью диссоциации*. Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах.

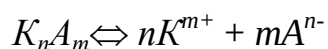
В зависимости от степени диссоциации электролиты разделяют на сильные, средние и слабые. Степень диссоциации сильных электролитов больше 30%, средних-от 2 до 30%, слабых-ниже 2% (в 0,1 н. растворах)¹.

При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается. Поэтому при сравнении силы электролитов необходимо брать растворы одинаковой нормальности. Для хорошо растворимых электролитов существует свой предел разбавления, в рамках которого концентрация ионов в единице объема увеличивается от разбавления вследствие увеличения степени диссоциации. Выше этого предела концентрация ионов уменьшается за счет сильного увеличения объема раствора.

Об относительной силе электролитов можно судить по электропроводности их растворов, а *также по* химической активности в некоторых реакциях.

Истинная степень диссоциации сильных электролитов в растворах любой концентрации равна 100%. Однако вследствие электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, которое особенно значительно в концентрированных растворах, активность ионов снижается и сильный электролит ведет себя так, как если бы он находился в состоянии неполной диссоциации. Поэтому диссоциацию сильных электролитов принято количественно характеризовать *кажущейся степенью диссоциации*.

Для всех остальных электролитов электролитическая диссоциация является процессом обратимым:



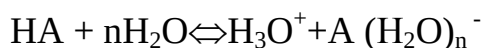
Поэтому в растворах электролитов имеет место равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Константа равновесия этого обратимого процесса называется *константой электролитической диссоциации*:

$$K_{\text{дис}} = \frac{n[K^{m+}] \cdot m[A^{n-}]}{[K_n A_m]}$$

где $[K^{m+}]$ и $[A^{n-}]$ -концентрации в растворе катионов и анионов в молях на литр, $[K_n A_m]$ -концентрация недиссоциированных молекул в молях на литр. Для данного электролита значение константы электролитической диссоциации постоянно при определенной температуре и в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации. Диссоциация электролитов в водных растворах сопровождается гидратацией ионов, т. е. взаимодействием их с полярными молекулами воды. Так, например, в воде по существу нет ионов Zn^{2+} или ионов Cr^{3+} , а имеются гидратированные комплексные ионы $[Zn (H_2O)_4]^{2+}$ и $[Cr (H_2O)_6]^{3+}$

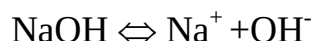
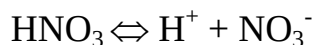
Дипольные молекулы воды взаимодействуют с ионами в растворе как за счет неподеленных электронных пар, так и за счет образования водородной связи.

Процесс электролитической диссоциации кислоты следовало бы выражать уравнением:



H_3O^+ -ион гидроксония, определяющий общие свойства кислот. Гидратация катионов осуществляется по донорно-акцепторному механизму, а анионов-за счет водородной связи.

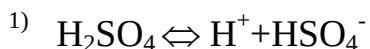
На практике обычно пользуются упрощенными уравнениями без учета гидратации ионов:

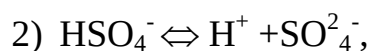


Свойства водных растворов кислот и оснований определяются теми ионами, на которые они диссоциируют.

Кислоты можно определить как электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве катионов только ионы водорода, а основания-как электролиты, образующие в качестве анионов только гидроксид-ионы.

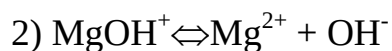
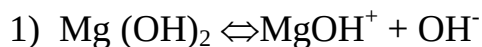
Многоосновные кислоты диссоциируют обычно постепенно (ступенчатая диссоциация):





причем по первой ступени степень диссоциации больше, чем по второй.

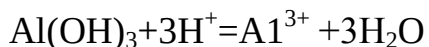
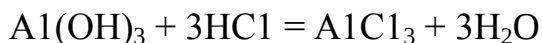
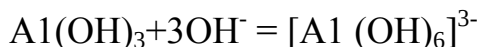
Ступенчатая диссоциация характерна и для оснований, содержащих несколько гидроксогрупп в молекуле:



Ступенчатость диссоциации кислот и оснований обуславливает возможность образования кислых и основных солей.

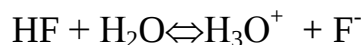
Известны электролиты, которые при диссоциации образуют и ионы водорода, и гидроксид ионы. Такие соединения называются *амфотерными*.

Практически амфотерность соединения можно определить по способности его образовывать соли как с кислотами, так и со щелочами. Примером амфотерного электролита может служить гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Уравнения реакций $\text{Al}(\text{OH})_3$ с кислотой и с основанием без учета фактора гидратации могут быть представлены следующим образом:

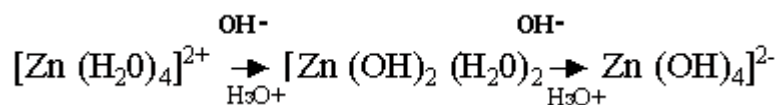


Согласно теории Бренстеда кислоты и основания объединяются в группу протолитов-веществ, способных отдавать или принимать протоны. С этой точки зрения кислота является *донором* протонов, а основание-*акцептором* протонов. Поэтому кислота и основание взаимно связаны, и в общей форме можно писать: $\text{кислота} \rightleftharpoons \text{протон}^+ + \text{основание}$

Такие системы называются сопряженными, например:

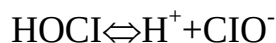


Состояние равновесия в насыщенном растворе можно выразить следующей схемой:



В кислой среде равновесие смещается влево, в щелочной-вправо. Из сравнения свойств кислот, оснований и амфотерных соединений видно, что гидроксиды различных элементов могут диссоциировать по одному из трех типов: а) основной тип диссоциации; б) кислотный тип диссоциации; в) диссоциация амфотерных гидроксидов.

Характер диссоциации гидроксидов ЭОН зависит от сравнительной *степени полярности связей*: Э—О и О—Н, которая определяется в основном величинами условных радиусов и зарядов ионов элементов, образующих гидроксид. Если полярность связи Н—О больше полярности связи Э—О, гидроксид диссоциирует по кислотному типу, например:

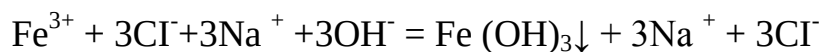
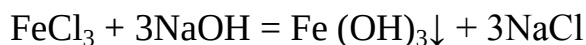


Если полярность связи Н—О меньше полярности связи Э—О, гидроксид диссоциирует по основному типу, например:

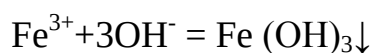


Если полярность связи Н—О примерно равна полярности связи Э—О, то гидроксид диссоциирует по амфотерному типу; например, простейшим амфотерным соединением является вода: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

В растворах электролитов реагируют ионы растворенных веществ. Реакции между ионами направлены в сторону образования труднорастворимых или малодиссоциированных веществ:



Исключая из ионного уравнения обозначения ионов, не вступивших в химическое взаимодействие (Na^+ и Cl^-), можно привести его к более простому виду:



При составлении ионных уравнений реакций формулы сильных электролитов записывают в диссоциированном виде. Слабые электролиты и труднорастворимые вещества в ионных уравнениях, как в правой, так и в левой части равенства, изображают формулами не - диссоциированных молекул. Раствор, в котором концентрация ионов H^+ и OH^- одинаковая, является *нейтральным*. Раствор с преобладанием ионов H^+ будет *кислым*, с преобладанием же ионов OH^- - *щелочным*. Кислотность и щелочность среды определяются с помощью реактивов, изменяющих свой цвет в зависимости от относительных концентраций ионов H^+ и OH^- . Эти реактивы называют *индикаторами*. В качестве индикаторов применяют лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор и др.

Ход лаборатории

Приборы и посуда.

- 1) Аккумулятор на 2 В.
- 2) Амперметр на 3-5 А.
- 3) Графитовые электроды.
- 4) Мерные цилиндры емкостью 10 мл (2 шт.) и емкостью 100 мл (2 шт.).
- 5) Стаканы емкостью 200 мл (6 шт.).
- 6) Штатив с пробирками.
- 7) Резиновые трубки.
- 8) Кружок из фанеры.

Реактивы.

- 1) Цинк (гранул.).
- 2) Хлороформ CHCl_3 .
- 3) Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.
- 4) Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

5) Хлорид кальция CaCl_2 .

Растворы.

1) Соляная кислота HCl (2 н., 1 н., 0,1 н. и конц., $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$).

2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$, 2 н., 1 н. и разбавленная 1:25, 1:50, 1:250).

3) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н., 1 н. и 0,1 н.).

4) Гидроксид калия KOH (2 н.).

5) Гидроксид натрия NaOH (2 н., не содержащий карбоната).

6) Аммиак водный (2 н. и 1 н., не содержащий карбоната).

7) Хлорид калия KCl (1 н.). Хлорид натрия NaCl (2 н.).

8) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.).

9) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.).

10) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (насыщ.).

11) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.).

12) Хлорат калия KClO_3 (1 н.).

13) Сульфат натрия Na_2SO_4 (1 н.).

14) Ацетат натрия CH_3COONa (1 н.).

15) Лакмус.

16) Метиловый оранжевый.

17) Фенолфталеин.

Для приготовления *раствора* NaOH , *не содержащего карбоната*, можно применить способ, основанный на нерастворимости Na_2CO_3 в концентрированном растворе NaOH . Растворяют гидроксид натрия в равном по массе объеме воды. Растворение производят в высоком цилиндре, плотно закрытом резиновой пробкой. Раствору дают отстояться в течение нескольких дней, после чего прозрачный раствор осторожно сливают с осадка,

содержащего Na_2CO_3 . Полученный концентрированный раствор разбавляют дистиллированной водой, освобожденной от CO_2 кипячением.

Для приготовления *аммиака водного, не содержащего карбоната*, получают чистый аммиак кипячением раствора аммиака с небольшим количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для удержания карбоната в виде осадка CaCO_3 . Затем газообразный аммиак растворяют в дистиллированной воде, не содержащей CO_2 .

Электропроводность растворов кислот, щелочей и солей.

а) Взять аккумулятор (2-4 В), амперметр (3-5 А) и графитовые электроды, вставленные в фанерный кружок. Собрать установку по рисунку 3. На графитовые электроды должны быть надеты резиновые трубки, плотно закрывающие верхнюю часть стержней. В три стакана налить по 100 мл 1 н. растворов соляной, серной и уксусной кислот. Опустить в стакан с соляной кислотой электроды (рис. 3). Отметить показание стрелки амперметра. Затем погрузить электроды последовательно в стаканы с серной и уксусной кислотами и также отметить показания амперметра.

При переходе от одного раствора к другому надо электроды перед погружением их в новый раствор тщательно промывать дистиллированной водой. Сравнить электропроводность исследованных кислот и сформулировать заключение об их относительной силе. Таким же образом испытать электропроводность 1 н. растворов гидроксида натрия и аммиака. Сравнить степень диссоциации этих щелочей.

Форма записи

Вещество	Концентрация раствора	Показания амперметра

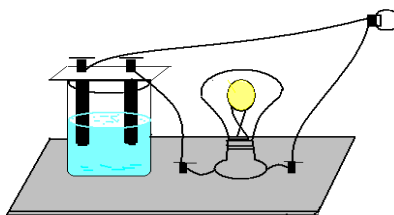


Рис. 1. Установка для сравнения электропроводности растворов.

При опускании в стакан с жидкостью электродов надо проследить, чтобы в опытах с разными жидкостями в них была погружена одинаковая часть электродов. Сравнить полученные результаты с табличными данными, характеризующими количественно степень диссоциации исследованных электролитов.

б) Испытать электропроводность 1 н. растворов солей хлорида калия, нитрата калия, сульфата натрия, ацетата натрия. Записать показания амперметра. Сделать вывод о силе исследованных электролитов.

в) Налить в два стакана 2 н. растворы уксусной кислоты и аммиака и исследовать электропроводность каждого из них. Затем слить содержимое обоих стаканов вместе и испытать электропроводность полученного раствора. Объяснить наблюдаемые различия в электропроводности растворов изученных веществ.

Диссоциация солей а) Взять немного хлорида меди (II) и отметить цвет твердой соли. Одну часть соли растворить в ацетоне, а другую-в воде. Наблюдать окраску раствора в первом и во втором случаях. Дать объяснение.

б) Кристаллический хлорида меди (II) растворить в 2-3 каплях воды. Отметить окраску раствора. Добавить несколько миллилитров воды. Наблюдать изменение окраски раствора. Дать объяснение. Написать уравнение реакции диссоциации хлорида меди (II).

Сравнение химической активности сильных и слабых электролитов.

а) В одну пробирку налить 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, в другую-столько же 0,1 н. раствора уксусной кислоты. Опустить в каждую пробирку по одинаковому кусочку цинка. Какой газ выделяется в пробирках? Написать уравнение происходящих реакций. В какой кислоте процесс идет более энергично?

Объяснить это явление, пользуясь данными о степени диссоциации (табл. 5) соляной и уксусной кислот в их 0,1 н. растворах.

б) Налить в две пробирки раствор хлорида кальция. В одну пробирку добавить 2 н. раствор гидроксида натрия, а в другую-такой же объем 2 н. раствора аммиака (растворы не должны содержать карбонатов). Что наблюдается? Объяснить причину различного действия на хлорид кальция взятых оснований.

Окраска индикаторов: а) Налить в три пробирки по 3 мл дистиллированной воды и прибавить по 2 капли раствора одного из индикаторов: лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Отметить в таблице их цвет в нейтральной среде. В каждую пробирку прибавить раствор какой-нибудь кислоты. Наблюдать изменения окраски и записать их в соответствующие графы таблицы.

б) Прodelать то же самое, взяв вместо кислоты раствор какой либо щелочи.

Среда	Цвет индикатора		
	лакмуса	метилового оранжевого	фенолфталеина
<i>Нейтральная</i>			
<i>Кислая</i>			
<i>Щелочная</i>			

Контрольные вопросы

1. Назовите способы выражения концентрации растворов.
2. Что называется молярной концентрацией раствора?
3. Определите молярную концентрацию раствора, если известна массовая концентрация вещества в растворе.
4. Какой объем 20%-й соляной кислоты необходимо взять для приготовления одного литра 6%-й соляной кислоты?
5. Сколько грамм NaCl необходимо взять для приготовления 0,5 л 12 %-го раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

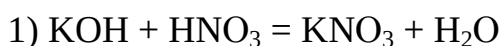
теоретический часть

Реакции, протекающие в растворах электролитов, сводятся к взаимодействию между ионами растворенных веществ. Реакции в растворах электролитов идут только в том случае, если в результате электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионов образуются молекулы нового вещества: труднорастворимого, газообразного или малодиссоциированного. Если ни одно из таких веществ при реакции не образуется, то не происходит и самой реакции. К слабым электролитам относятся не только молекулы слабых

кислот и оснований, но и их ионы, образующиеся при диссоциации по первой или второй ступени (например, HCO_3^- , HPO_4^{2-} , MgOH^+). Константа диссоциации их, как правило, меньше, чем константы диссоциации соответствующих им кислот и оснований. К слабым электролитам относятся и относительно прочные комплексные ионы.

Если в реакцию вступают слабые электролиты, летучие или малорастворимые вещества, то реакции происходят в тех случаях когда образующиеся вещества будут менее диссоциированными, более летучими, менее растворимыми.

Реакции, идущие с образованием слабых электролитов. а) Реакция нейтрализации. Процесс взаимодействий основания с кислотой, приводящий к образованию соли и воды, называется *реакцией нейтрализации*.

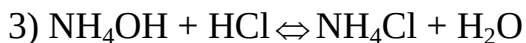


Образование 1 моль воды из ионов H^+ и OH^- при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями сопровождается выделением 57,54 кДж теплоты (теплота нейтрализации).

Реакция нейтрализации может протекать между сильным основанием и слабой кислотой или слабым основанием и сильной кислотой, слабым основанием и слабой кислотой. В таких системах устанавливается химическое равновесие, так как имеет место обратный процесс. Реакция среды не будет нейтральной.



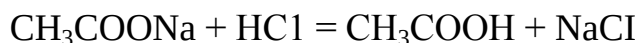
В ионной форме: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$



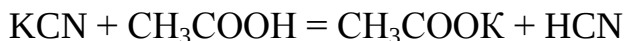
Ионное уравнение реакции: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

В этих случаях слабые электролиты имеются в числе как исходных, так и конечных продуктов. Равновесие в подобных системах смещается в сторону образования веществ с меньшей $K_{\text{дисс.}}$, т. е. процессы в этих системах направлены в сторону образования более слабых электролитов и приводят к более полному связыванию ионов: H^+ (в реакции 2), OH^- (в реакции 3).

б) Реакции, идущие с образованием слабых кислот или оснований



Ионное уравнение реакции: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$



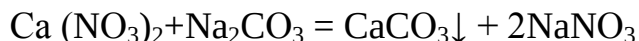
Ионное уравнение реакции: $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{HCN} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

В результате реакции образуется более слабый электролит HCN.



Концентрация ионов H^+ понижается за счет более полного связывания их CN^- ионами в молекулы HCN.

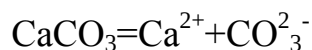
Реакции, идущие с образованием труднорастворимого вещества.
Значительно чаще приходится иметь дело с образованием труднорастворимых веществ, которые удаляются из сферы реакции в виде осадка, например:



или ионное уравнение реакции: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$

Изучение равновесия в насыщенных растворах сильных электролитов (например, солей) дает возможность выяснить условия, вызывающие образование или растворение осадков в этих растворах. При растворении кристаллов электролитов с ионной кристаллической решеткой в раствор переходят не молекулы, а ионы.

В насыщенном растворе какой-либо соли с осадком (например, CaCO_3) имеет место равновесие:



Переход ионов из твердой фазы в жидкую происходит только с поверхности и не зависит от массы твердого вещества.

Обозначим число молей, переходящих в раствор за единицу времени с единицы поверхности, через k_1 . Эта величина будет выражать скорость перехода ионов в раствор, т. е. $v_1 = k_1$. Очевидно, величина v_1 будет зависеть только от природы вещества и температуры. Обратный процесс-переход ионов

из раствора в осадок-зависит от их концентрации в растворе. Скорость этого процесса выражается равенством:

$$V_2 = k_2 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}],$$

где k_2 -коэффициент пропорциональности, равный скорости выделения ионов из раствора на единицу поверхности осадка при концентрациях Ca^{2+} и CO_3^{2-} , равных единице. В момент равновесия

$$V_1 = V_2 \text{ и } k_x = k_2 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

Перенеся величину k_2 в левую часть, получаем:

$$\frac{k_1}{k_2} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

Из этого равенства видно, что произведение концентраций ионов в насыщенном растворе есть величина постоянная. Эта величина называется *произведением растворимости* и обычно обозначается буквами ПР.

Произведением растворимости называется произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре.

$$Pr_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

Таким образом, произведение растворимости характеризует растворимость твердого электролита при определенной температуре. Из двух однотипных солей меньшей растворимостью обладает та соль, для которой произведение растворимости меньше.

Следует, однако, отметить, что расчеты по формуле ПР будут точными только в следующих случаях: 1) когда растворимость солей очень мала и 2) когда раствор не содержит посторонних солей.

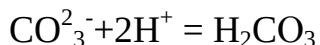
Изменяя концентрации ионов в насыщенном растворе, можно нарушить равновесие и вызвать осаждение или растворение осадка электролита.

Осаждение вызывается увеличением концентрации ионов путем введения в раствор одноименных ионов.

Пример. При добавлении концентрированного раствора Na_2CO_3 к насыщенному раствору $CaCO_3$ увеличивается концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе, и равновесие смещается в сторону образования осадка $CaCO_3$.

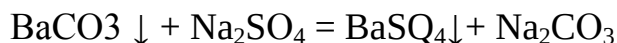
Растворение осадка вызывается уменьшением концентрации ионов путем связывания их в молекулы малодиссоциирующих веществ.

Пример. При добавлении HCl к насыщенному раствору CaCO_3 с осадком происходит реакция между ионами:



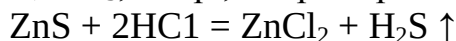
Таким образом, происходит уменьшение концентрации ионов в растворе. Это вызывает смещение равновесия в насыщенном растворе в сторону образования новых ионов CO_3^{2-} за счет растворения осадка.

Нередко приходится встречаться с реакциями, при которых труднорастворимые соединения имеются в числе и исходных веществ, и конечных продуктов, например:

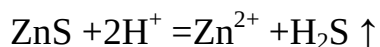


Равновесие в подобных системах смещается в сторону образования вещества с меньшим значением произведения растворимости.

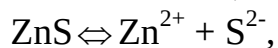
Реакции, идущие с образованием газа. К этим реакциям относят в основном реакции, сопровождающиеся выделением водородных соединений неметаллов H_2S , HF, HCl, HI, NH_3 , и др., например:



или ионное уравнение реакции:



Так как сульфид цинка плохо растворим в воде, в ионном уравнении реакции эту соль записывают в молекулярной форме. При этом, однако, помнят, что растворение сульфида цинка в соляной кислоте происходит за счет того, что между ZnS, находящимся в осадке, и растворенной его частью существует равновесие:



осадок раствор которое сдвигается вправо по мере связывания ионов S^{2-} в молекулы сероводорода.

Ход лаборатории

Приборы и посуда.

- 1) Горелка.
- 2) Мерный цилиндр емкостью 20 мл.
- 3) Шпатель.
- 4) Штатив с пробирками.
- 5) Стеклянная палочка.
- 6) Термометр.
- 7) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы.

- 1) Цинк.
- 2) Гидроксид кальция Ca(OH)_2
- 3) Оксалат кальция CaC_2O_4 .

Растворы.

- 1) Соляная кислота HCl (2 н. и пл. 1,18).
- 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.).
- 3) Азотная кислота HNO_3 ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$).
- 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.).
- 5) Гидроксид натрия NaOH (2 н.).
- 6) Гидроксид калия KOH (2 н.).
- 7) Хлорид калия KCl (насыщ.).
- 8) Хлорат калия KClO_3 (насыщ.).
- 9) Хлорат натрия NaClO_3 (насыщ.).
- 10) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н.).

- 11) Сульфат натрия Na_2SO_4 (2 н.).
- 12) Сульфид натрия Na_2S (1 н.).
- 13) Хлорид бария BaCl_2 (0,5 н. и насыщ.).
- 14) Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (насыщ.).
- 15) Хлорид стронция SrCl_2 (0,5 н.).
- 16) Сульфат стронция SrSO_4 (насыщ.).
- 17) Хлорид кальция CaCl_2 (0,5 н.).
- 18) Сульфат кальция CaSO_4 (насыщ.).
- 19) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.).
- 20) Сульфат цинка ZnSO_4 (0,5 н.).
- 21) Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 н.) свежеприготовленный.

Реакция нейтрализации. а) *Взаимодействие сильной кислоты и сильного основания.* Налить в фарфоровую чашку 5 мл 2 н. раствора HCl и прибавлять к нему по каплям 2 н. раствор NaOH . Раствор перемешивать стеклянной палочкой и испытывать его действие на лакмус, перенося каплю раствора на лакмусовую бумажку. Нужно добиться нейтральной реакции (синяя и красная лакмусовая бумажка не изменяет окраску). Полученный раствор выпарить досуха. Что образовалось? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) *Взаимодействие слабой кислоты и сильного основания.* Налить в пробирку 2 мл 2 н. раствора щелочи и добавить одну каплю фенолфталеина. Добавлять по каплям 2 н. раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций. Объяснить, почему равновесии ионной реакции, в которой принимает участие слабый электролит (уксусная кислота), сдвигается в сторону образования молекул воды.

Образование труднорастворимых солей. Налить в три пробирки по 2—3 мл растворов хлоридов бария, стронция и кальция. В первую пробирку прилить

раствор сульфата натрия, во вторую-насыщенный раствор сульфата калия и в третью-насыщенный раствор сульфата стронция.

Объяснить наблюдаемые явления, пользуясь правилом произведения растворимости. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

Реакции, идущие с образованием летучего соединения. В пробирку налить немного раствора какой-нибудь соли аммония, прибавить 1—2 мл раствора NaOH и нагреть до кипения. В выделяющиеся пары внести влажную красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Дать объяснение. Написать уравнения реакций.

Контрольные вопросы

- 1. Чем отличаются процессы электролитической диссоциации сильных и слабых электролитов?*
- 2. К какому типу электролитов относится гидроксид кальция?*
- 3. Как зависят степень и константа диссоциации слабых электролитов от их концентрации?*
- 4. Предложите вещества, внесение которых в раствор уксусной кислоты приведет к уменьшению степени диссоциации CH_3COOH .*
- 5. От чего зависит величина ионного произведения воды?*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

теоретический часть

Различают две группы химических реакций: реакции, протекающие без изменения степени окисления, и реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов.

Реакции, идущие с изменением степени окисления, называют *окислительно-восстановительными*.

Изменение степени окисления атомов элементов вызывается или переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, или смещением электронов.

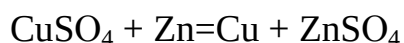
В окислительно-восстановительных реакциях всегда изменяется степень окисления атомов элементов, а валентность может меняться или оставаться без изменений.

Так, например, в результате реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ валентность атомов хлора и водорода не изменяется, а степень окисления изменяется. В реакции



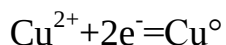
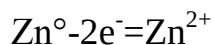
изменяются валентность и степень окисления атомов марганца, изменяется степень окисления атомов хлора, но не изменяется их валентность. Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления, и, наоборот, восстановление атома — уменьшением его степени окисления. Вещество, атомы или ионы которого повышают свою степень окисления, называется *восстановителем*.

Вещество, атомы или ионы которого понижают свою степень окисления, называется *окислителем*. Окисление невозможно без протекающего одновременно с ним восстановления, и восстановление одного вещества невозможно без одновременного окисления другого вещества. Примером процессов окисления-восстановления могут служить реакции вытеснения металлов из растворов их солей другими металлами, например:



В этой реакции атомы цинка теряют 2 электрона, в то время как ионы меди (II) приобретают 2 электрона, переходя в электронейтральные атомы.

Процесс перемещения электронов можно представить с помощью электронных уравнений (схемы электронного баланса):



В этой реакции атом цинка окисляется, являясь восстановителем, ион же меди восстанавливается и играет роль окислителя.

Восстановителями могут быть: а) *нейтральные атомы всех элементов, кроме атомов фтора и некоторых «инертных» газов.* Наиболее энергичными восстановителями из них являются атомы с малым ионизационным потенциалом;

б) *атомы неметаллов в отрицательной степени окисления;* их восстановительная способность при одинаковой степени окисления возрастает с увеличением условного радиуса иона.

Так, в ряду Cl^- , Br^- , I^- восстановительная активность растет;

в) *атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления,* например Fe^{+2} , Sn^{+2} и др.

Окислителями могут быть: а) *нейтральные атомы неметаллов.* Наиболее сильными окислителями являются атомы элементов главных подгрупп VI и VII групп;

б) *атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления;*

в) *атомы элементов в высшей положительной степени окисления.*

Для составления уравнений реакций окисления-восстановления необходимо знать формулы веществ, участвующих и получающихся в результате реакции.

Продукты реакции обычно находят на основании данных опыта. В ряде случаев можно предугадать, какие вещества получатся в результате реакции, исходя из изученных ранее свойств реагирующих веществ. Если реакция протекает в растворе, в ней может принимать участие вода. Вопрос об участии воды в реакции обычно выясняется при составлении уравнения реакции.

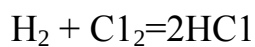
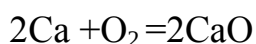
Применяют два метода составления уравнений реакций окисления-восстановления: метод электронного баланса и метод ионно-электронный. В основе обоих методов лежит положение о том, что в окислительно-восстановительных процессах общее число электронов, отдаваемых восстановителем (или оттянутых от него), равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем (или притянутых к нему).

Для удобства при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций принимают, что происходит не оттяжка, а прием и отдача электронов.

В методе электронного баланса подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов производится на основании сравнения величин степеней окисления атомов элементов до и после реакции.

Реакции окисления-восстановления можно подразделить на три группы.

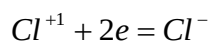
1. Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления. Сюда относят такие реакции, в которых обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами, например:



2. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования). В этом случае одни и те же атомы, молекулы или ионы играют роль и окислителя, и восстановителя. Например, при реакции



изменяется степень окисления лишь у хлора. Очевидно, атомы Cl^+ из молекул NaClO будут и отдавать, и принимать электроны:

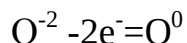


Из приведенной схемы видно, что один атом Cl^+ является восстановителем, а два других атома Cl^+ выступают в роли окислителей. Следовательно, всего в элементарном окислительно-восстановительном процессе принимают участие три атома Cl^+ , что соответствует трем молекулам NaClO . В итоге уравнение будет иметь следующий вид:



3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Сюда относят реакции, в которых переход электронов происходит внутри одной и той же молекулы. Например, при реакции $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_2$

атом Cl^{+5} -окислитель-приобрел шесть электронов и превратился в ион Cl^- , а восстановитель-атом O^{-2} -отдал два электрона и превратился в электронейтральный атом кислорода:



Молекула кислорода содержит два атома, следовательно, коэффициенты надо удвоить:



После расстановки коэффициентов получаем: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$

Влияние среды на течение реакций окисления-восстановления. Во многих случаях окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: нейтральной, кислой или щелочной. Кислоты и щелочи расходуются при этом на образование солей и воды.

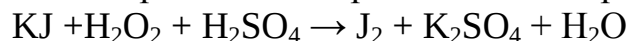
В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их-в кислой среде.

Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

Число молекул кислоты в реакции будет складываться из числа молекул кислоты, затраченной на окисление (восстановление), и кислоты, израсходованной на солеобразование. В связи с этим в методику составления уравнений должны быть внесены некоторые добавления.

Ход лаборатории

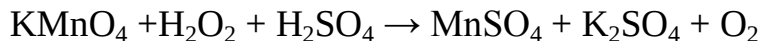
а) Налейте в пробирку раствор иодида калия, подкислите его серной кислотой и добавьте немного пероксида водорода. Реакция протекает по схеме:



Что наблюдается? Какую функцию выполняет пероксид водорода в этой реакции? Напишите уравнение реакции, составив схему электронного баланса. Укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

в) Налейте в пробирку раствор перманганата калия, подкислите его серной кислотой и добавьте пероксид водорода. Как меняется цвет раствора? Как изменилась степень окисления атома марганца? Какие свойства проявляет пероксид водорода в этой реакции?

Реакция протекает по схеме:



Напишите уравнение реакции, составив схему электронного баланса. Укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

Примечание: В ряде вышеприведенных окислительно-восстановительных реакций изменяется цвет раствора. По изменению цвета раствора можно судить о продуктах окисления-восстановления, если знать цвета соответствующих ионов.

Цвет катионов		Цвет анионов	
Cu^{2+}	Голубой	CrO_4^{2-}	желтый
Cr^{3+}	Зеленый	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	оранжевый
Mn^{2+}	Бесцветный	MnO_4^-	фиолетовый

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте понятие окислителя и восстановителя, исходя из степеней окисления элементов.
2. Какие из следующих веществ: Cl_2 , KMnO_4 , Na_2S , FeSO_4 , NaNO_2 , KJ , PbO_2 , KBr , Na_2SO_3 , K_2CrO_4 – могут проявлять только окислительные свойства, какие – только восстановительные свойства, какие – как окислительные, так и восстановительные свойства?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

теоретический часть

Если в периодической таблице элементов Д.И.Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то слева внизу по диагонали будут находиться элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных подгрупп), а справа вверху – элементы-неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером.

К элементам - металлам относятся s - элементы I и II групп, все d - и f - элементы, а также p - элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы – металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

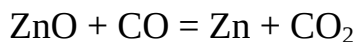
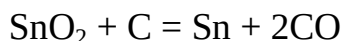
Все многообразие способов получения металлов можно классифицировать следующим образом: пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические процессы.

Пирометаллургические методы. Пирометаллургия (от греч. *pyr*-огонь и *metallurgia* – совокупность металлургических процессов, протекающих при высоких температурах. Пирометаллургия-основная и старейшая область металлургии. С древних времён до конца 19 в. производство металлов базировалось почти исключительно на пирометаллургических процессах.

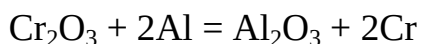
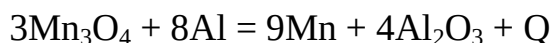
Пирометаллургическим способом получают основную часть меди, свинца, никеля, титана и других важнейших металлов.

Сравнительно мало активные металлы(железо, цинк, свинец, медь и др.) получают из оксидов восстановлением углеродом. В этом случае метод

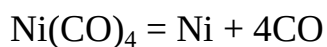
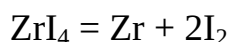
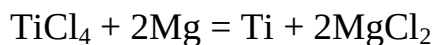
называется карботермией. Особое значение карботермия имеет для получения сплавов на основе железа (чугуна и сталей).



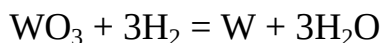
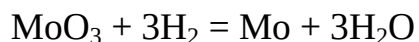
В качестве восстановителей в пирометаллургии используются некоторые металлы. Восстановление металлов из их соединений более активными металлами называется металлотермией. В качестве металлов-восстановителей применяются магний, кальций, алюминий и др., данные реакции протекают при высоких температурах. Если в качестве металла-восстановителя применяется порошкообразный алюминий, тогда процесс называется алюминотермией. Таким способом получают марганец, хром:



Некоторые металлы получают металлотермическим восстановлением хлоридов металлов. Например, титан получают главным образом восстановлением его тетрахлорида магнием (металлотермия):



Для получения некоторых металлов, например вольфрама, молибдена, кобальта, железа и др., в качестве восстановителя используется водород:

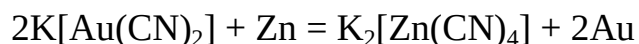
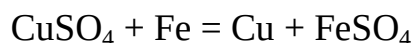
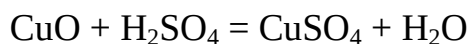
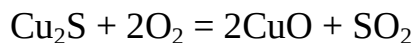


Гидрометаллургический метод. В гидрометаллургии восстановление металлов из руд осуществляется без применения высоких температур. Гидрометаллургия (от *Гидро...* и *Металлургия*) — извлечение металлов из руд, концентратов и отходов различных производств водными растворами химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов.

Данный метод заключается в извлечении металлов из руды с использованием химических реакций. Гидрометаллургический метод применяется для извлечения металлов из сырья с низким содержанием металла и не поддающегося переработке другими методами.

К достоинством гидрометаллургии относится также возможность разделения близких по свойствам металлов(циркония и гафния, ниобия и тантала, смесей редкоземельных металлов).

Применения гидрометаллургических методов во многих случаях существенно снижает загрязнение окружающей среды вредными отходами. Так, все большее значение приобретает прямая переработка сульфидных концентратов меди, никеля, цинка, свинца и др. без обжига (обжиг приводит к выделению SO_2 , который при выбросе в атмосферу загрязняет окружающую среду).



При гидрометаллургических методах металл, входящий в состав руды, переводят в водный раствор подходящим реагентом, а затем с помощью той или иной химической реакции извлекают металл из этого раствора.

Гидрометаллургический метод применяют для получения серебра, золота, платиновых металлов, радиоактивных металлов(уран, торий), многих редких металлов и некоторых цветных металлов(медь, никель, кобальт, олово и др.).

Электрометаллургические методы – это получение металлов с помощью электролиза из растворов или из расплавов соединений металлов.

Ход работы

а) В пробирку на кончике шпателя внесите железные опилки и добавьте 3-5 капль хлорной воды (раствор хлора в воде) Встряхните пробирку и дайте избытку железа отстояться. Слейте жидкость с осадка и добавьте несколько капль раствора щелочи. По цвету образовавшегося осадка установите степень окисления железа в полученном гидроксиде.

Следует иметь в виду, что гидроксид железа (II) имеет зеленоватую окраску, а гидроксид железа (III) – бурую. Напишите уравнения реакций:

взаимодействия железа с водным раствором хлора;
взаимодействия полученной соли с раствором щелочи.

б) Несколько кусочков медной стружки или медной пудры поместите в пробирку и (осторожно! опыт проводится в вытяжном шкафу!) добавьте несколько капель концентрированного раствора азотной кислоты. Обратите внимание на цвет выделяющегося газа и изменение цвета раствора. Напишите уравнение реакции.

в) В пробирку с раствором соли меди (II) поместите зачищенный наждачной бумагой железный гвоздь. Через несколько минут можно отметить вытеснение меди из раствора ее соли. Какой вывод можно сделать о сравнительной восстановительной активности железа и меди?

Напишите уравнение реакции.

Пользуясь соответствующей таблицей, запишите значения величин стандартных электродных потенциалов для меди $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ и железа $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$. Какие выводы можно сделать, исходя из положения металла в ряду стандартных электродных потенциалов металлов?

г) В пробирку налейте 3-5 капель раствора сульфата меди. Какую реакцию среды имеет водный раствор этого вещества? Добавьте в раствор гранулу металлического цинка. Через 2-3 минуты можно заметить на поверхности цинка выделение меди и пузырьков водорода.

Напишите уравнения реакций: взаимодействия сульфата меди с цинком, гидролиза сульфата меди и взаимодействие цинка с одним из продуктов гидролиза.

Контрольные вопросы

- 1. Какие внешние изменения будут наблюдаться, если в три пробирки с раствором медного купороса внести соответственно небольшие кусочки металлического алюминия, свинца, серебра?*
- 2. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; г) AgNO_3 ; д) NiSO_4 ; е) BaCl_2 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.*
- 3. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (моль/дм³) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

теоретическая часть

Виды коррозионных разрушений. Коррозия, захватившая всю поверхность металла, называется сплошной. Её делят на равномерную и неравномерную в зависимости от того, одинакова ли глубина коррозионного

разрушения на разных участках. При местной коррозии поражения локальны и оставляют практически незатронутой значительную (иногда подавляющую) часть поверхности. В зависимости от степени локализации различают коррозионные пятна, язвы и точки (питтинг). Точечные поражения могут дать начало подповерхностной коррозии, распространяющейся в стороны под очень тонким (например, наклёпанным) слоем металла, который затем вздувается пузырями или шелушится. Наиболее опасные виды местной коррозии-межкристаллитная (интеркристаллитная), которая, не разрушая зёрен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и транскристаллитная, рассекающая металл трещиной прямо через зёрна. Почти не оставляя видимых следов на поверхности, эти поражения могут приводить к полной потере прочности и разрушению детали или конструкции. Близка к ним по характеру ножевая коррозия, словно ножом разрезающая металл вдоль сварного шва при эксплуатации некоторых сплавов в особо агрессивных растворах. Иногда специально выделяют поверхностную нитевидную коррозию, развивающуюся, например, под неметаллическими покрытиями, и послойную коррозию, идущую преимущественно в направлении пластической деформации. Специфична избирательная коррозия, при которой в сплаве могут избирательно растворяться даже отдельные компоненты твёрдых растворов (например, обесцинкование латуней).

Химическая и электрохимическая коррозия. *Коррозия является химической*, если после разрыва металлической связи атомы металла непосредственно соединяются химической связью с теми атомами или группами атомов, которые входят в состав окислителей, отнимающих валентные электроны металла. Химическая коррозия возможна в любой коррозионной среде, однако чаще всего она наблюдается в тех случаях, когда коррозионная среда не является электролитом (газовая коррозия, коррозия в неэлектропроводных органических жидкостях). Скорость её чаще всего определяется диффузией частиц металла и окислителя через поверхностную плёнку продуктов коррозии (высокотемпературное окисление большинства металлов газами), иногда-растворением или испарением этой плёнки (высокотемпературное окисление W или Mo), её растрескиванием (окисление Nb при высоких температурах) и изредка-конвективной доставкой окислителя из внешней среды (при очень малых его концентрациях).

Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов, это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Примером коррозионных процессов электрохимического характера является разрушение деталей машин и различных металлических конструкций в почвенных, грунтовых, речных и морских водах, во влажной атмосфере, в технических растворах, под действием смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов и т. д. Причиной электрохимической коррозии является образование на поверхности металла большого количества микрогальванических пар, которые возникают по следующим причинам:

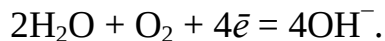
1. Наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла.
2. Структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью.
3. Неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и др.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

- анодный – окисление металла: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$

- катодный – восстановление ионов водорода в кислой среде:

$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ или молекул кислорода, растворенного в воде, в случае атмосферной коррозии:



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются *деполяризаторами*. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Ход работы

1. Зависимость коррозии от pH среды

В пять пробирок налейте по 2-3 мл следующих растворов:

- 1) в первую – хлорида натрия (pH 7);
- 2) во вторую – хлорида натрия и две капли 2M раствора NaOH (pH 12);
- 3) в третью – дистиллированной воды и 2 капли 1M серной кислоты (pH 2);
- 4) в четвертую – дистиллированной воды (pH 5);
- 5) в пятую – водопроводной воды.

Во все пробирки добавьте по 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и опустите в каждую железный гвоздь.

Отмечайте последовательность появления синего окрашивания турнбулевой сини в пробирках. Результаты наблюдений запишите.

2. Коррозия в условиях контакта разных металлов

а) В две пробирки налейте по 2-3 мл 2М раствора соляной кислоты и внесите по одной грануле цинка. Наблюдайте выделение газа в пробирках.

б) В одну из пробирок введите медную проволоку, не касаясь кусочка цинка. Взаимодействует ли медь с кислотой?

в) Приведите медную проволоку в соприкосновение с цинком. Как изменилась скорость реакции? Обратите внимание на накопление пузырьков газа на поверхности медной проволоки. Объясните наблюдаемые явления.

3. Коррозия в среде электролита

Налейте в пробирку 2 мл 2М раствора соляной кислоты и опустите в неё алюминиевую проволочку. Идёт реакция? Добавьте в пробирку небольшое количество кристаллического хлорида натрия. Запишите наблюдения. Сделайте вывод о влиянии стимулятора коррозии на скорость процесса.

4. Коррозия оцинкованного и луженого железа

В две пробирки налейте по 4-5 мл дистиллированной воды, добавьте в каждую по 3 капли 1М раствора серной кислоты и по 2 капли красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Нанесите скальпелем царапины на пластинках оцинкованного и луженого железа и поместите их в разные пробирки. Через несколько минут наблюдайте появление синего окрашивания в одной из пробирок (в какой?)

5. Пассивация железа

Зачистите наждачной бумагой 2 железных гвоздя и один из них поместите на 5 минут в пробирку с концентрированной азотной кислотой. Промойте гвозди водой и опустите их в стакан с разбавленной серной кислотой. Сравните интенсивность выделения газа в обоих случаях.

6. Электролиз раствора сульфата меди(II).

а) В электролизер налейте раствор сульфата меди с молярной концентрацией 1 моль/л, опустите угольные электроды и пропускайте ток в течение 5–10 минут. Почему на катоде появляется красный налет? Что происходит на аноде? На каком электроде образуются пузырьки газа? Составьте схему электролиза соли с инертными электродами.

б) Измените направление протекания тока. Переключите электроды: бывший катод сделайте анодом, а анод – катодом. Снова пропускайте ток 3–5 минут. Что происходит с медным налетом на аноде? Какие изменения происходят на катоде? Напишите схему электролиза раствора сульфата меди с медным анодом.

7. Электролиз водного раствора хлорида натрия

Налейте в электролизер раствор соли NaCl , опустите угольные электроды и включите ток. Через 3–5 минут отключите ток. В катодное пространство прилейте 2–3 капли фенолфталеина, а в анодное – 4–5 капель раствора иодида калия и крахмального клейстера. Что наблюдается?

Объясните произошедшие изменения в растворе у катода и анода. Составьте схему электролиза.

Контрольные вопросы

- 1. Какой цикл работы гальванического элемента происходит под действием внешнего источника электрического тока?*
- 2. Как называется напряжение, при котором начинается процесс электролиза?*
- 3. В чем принципиальное различие электролиза расплавов и растворов электролитов?*
- 4. Чем определяется порядок протекающих на электродах процессов при электролизе?*
- 5. Какие процессы будут иметь место на катоде при электролизе раствора CaCl_2 ?*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

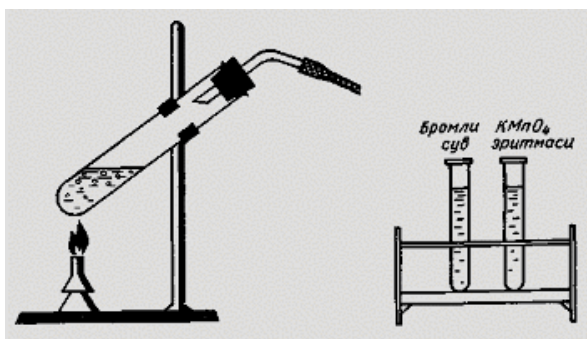
теоретическая часть

Цель работы: познакомиться с лабораторными способами получения некоторых представителей гомологических рядов предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов и изучить их свойства. Сравнить реакционную способность алканов, алкенов и алкинов.

Реактивы и материалы: обезвоженный ацетат натрия; натронная известь (смесь порошков оксида кальция с гидроксидом натрия, 3:1); насыщенный раствор бромной воды; 1%-ный раствор перманганата калия; 5%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде; концентрированные кислоты: соляная, серная, азотная; концентрированный раствор аммиака; 1 н раствор карбоната натрия; 0,2 н раствор нитрата серебра; аммиачный раствор хлорида меди (I); 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; лакмусовая бумага синяя; пентан (гексан, гептан); жидкий непредельный углеводород; керосин; жидкий ацетиленовый углеводород (фенилацетилен); песок.

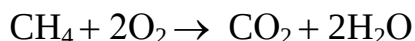
Оборудование: ступка, пестик, газоотводная трубка с пробкой, стеклянная лопатка, набор пробирок в штативе, спиртовка.

Опыт 1. Получение и изучение свойств метана. В ступке тщательно растирают обезвоженный ацетат натрия с натронной известью (весовое соотношение 1 :2). Смесь помещают в пробирку (высота слоя 6-8 мм), закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в пробиркодержателе.



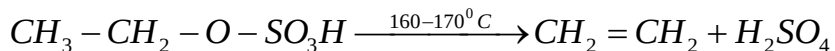
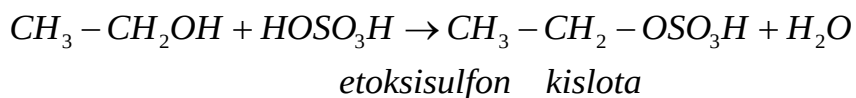
В одну пробирку наливают 2-3 мл раствора перманганата калия и подкисляют 1-2 каплями концентрированной серной кислоты, в другую пробирку - 2 мл бромной воды. Смесь в пробирке нагревают в пламени спиртовки и

конец газоотводной трубки поочередно вносят в растворы перманганата калия и бромной воды. Пропускание газа проводят в течение 20-30 с. После этого газоотводную трубку переворачивают вверх и поджигают газ у конца газоотводной трубки.



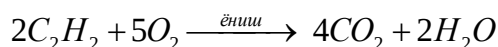
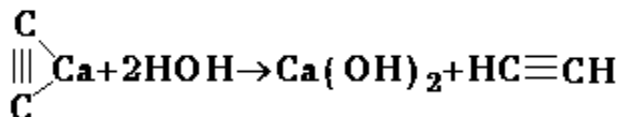
После охлаждения пробирки к содержимому добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

Опыт 2. Получение и изучение свойств этилена. В сухую пробирку помещают две стеклянные лопатки сухого песка, наливают 1 мл этанола и осторожно 3 мл концентрированной серной кислоты, закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Смесь осторожно нагревают, не допуская сильных толчков реакционной смеси. Так же, как в опыте 1, изучают взаимодействие газа с раствором перманганата калия и бромной водой, горение этилена на воздухе.



Опыт 3. Получение и изучение свойств ацетилена. Ацетилен получают в пробирке с газоотводной трубкой действием на кусочек карбида кальция водой. Полученный ацетилен пропускают через заранее приготовленные растворы: подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия, бромной воды, аммиачного раствора хлорида меди (I) и раствора гидроксида

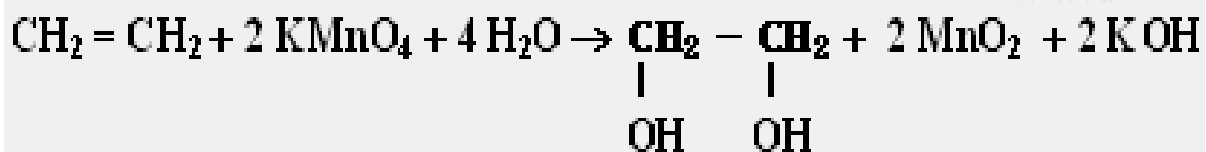
диамминсеребра (I). Для приготовления последнего в пробирку вносят 2 капли раствора нитрата серебра и несколько капель концентрированного раствора аммиака (до исчезновения вначале образующегося осадка оксида серебра (I)). Так же, как и в предыдущих опытах, изучают горение ацетилена на воздухе.



После проведения опыта в пробирку, в которой получали ацетилен, добавляют каплю фенолфталеина.

Опыт 4. Изучение действия концентрированных серной и азотной кислот на предельные и этиленовые углеводороды. По 1 мл в одну пробирку наливают алкан, в другую - алкен. Параллельно проводят опыты сравнения: добавляют по 4 капли концентрированной кислоты (серной или азотной) в каждую пробирку. Смесь встряхивают в течение 1 -2 мин. О протекании реакции судят по следующим признакам: разогревание смеси, исчезновение слоя углеводорода, изменение окраски.

Опыт 5. Изучение действия брома на жидкие алканы и алкены. В сухую пробирку наливают 1 мл алкана и добавляют 1-2 капли раствора перманганата калия в водном растворе. Содержимое пробирки встряхивают в течение 1 мин. Если изменений не происходит, осторожно нагревают пробирку до исчезновения окраски. После этого к отверстию пробирки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака, или влажную синюю лакмусовую бумажку. Аналогично проводят опыт с жидким алкеном.



Контрольные вопросы

1. Почему используется безводный ацетат натрия? Зачем необходима натронная известь? Составьте уравнение реакции получения метана.

2. *Как изменяется окраска растворами перманганата калия и бромной водой при пропускании через них метана? К какому гомологическому ряду относится метан?*
3. *Каков цвет пламени при горении метана? Почему? Напишите уравнение реакции горения.*
4. *Для чего проделывают последний опыт? Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнение реакции.*
5. *В качестве чего при получении этилена используется песок?*
6. *Какова роль концентрированной серной кислоты в реакции получения этилена? Ответ подтвердите уравнениями реакций.*
7. *Как изменяется окраска растворов перманганата калия и бромной водой при пропускании через них этилена? К какому гомологическому ряду относится этилен? Напишите уравнения проведенных реакций.*
- 8.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Гидролиз солей. Растворение многих веществ часто сопровождается химическим взаимодействием их с растворителем. *Реакции взаимодействия между составными частями молекул растворителя и растворенного вещества называются сольволизом (для воды-гидролизом) .*

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится встречаться с гидролизом солей, который мы и рассмотрим.

В химически чистой воде концентрация ионов водорода и гидроксид ионов одинакова, вследствие чего вода имеет нейтральную реакцию ($\text{pH}=7$). При растворении многих солей в воде их ионы, образующиеся в результате диссоциации, вступают во взаимодействие с ионами воды, при этом может произойти связывание ионов H^+ или ионов OH^- ионами соли с образованием малодиссоциирующих соединений.

Процесс взаимодействия ионов растворенной соли с водой, приводящий к образованию слабых электролитов, называется гидролиз.

В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды: $\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$, и поэтому растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию.

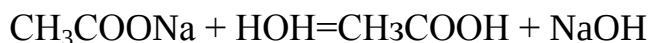
Различают три случая гидролиза солей.

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (например, CH_3COONa , KCN , K_2SO_3 , Na_2S). Гидролиз этих солей, обусловлен связыванием ионов водорода в слабый электролит. Так, гидролиз ацетата натрия можно представить следующей схемой:

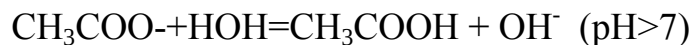


Из приведенной схемы видно, что ионы H^+ воды связываются ионами CH_3COO^- соли в молекулы малодиссоциированной уксусной кислоты, что вызывает диссоциацию новых молекул воды и дальнейшее связывание ионов H^+ . В растворе возрастает концентрация ионов OH^- , и реакция раствора становится щелочной, $[\text{OH}^-]>[\text{H}^+]$.

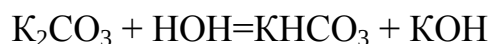
Процесс гидролиза протекает до тех пор, пока не установится равновесие:



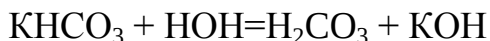
Или в ионной форме:



Соли, образованные сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато, с образованием кислых солей. Примером ступенчатого гидролиза может служить гидролиз карбоната калия. Первая ступень:



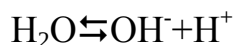
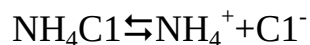
Вторая ступень:



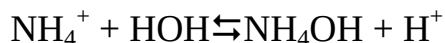
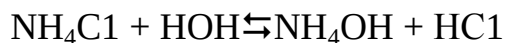
Более сильно выражен гидролиз по первой ступени. Это объясняется тем, что ион HCO_3^- является более слабым электролитом, чем молекула H_2CO_3 (табл. 6). Во всех рассмотренных нами случаях связываются ионы водорода воды и образуется избыток свободных гидроксид ионов.

Растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} > 7$).

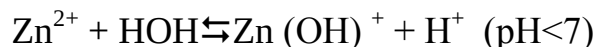
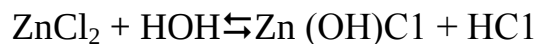
2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2). Гидролиз этих солей обусловлен связыванием гидроксид ионов воды в слабый электролит. Так, гидролиз хлорида аммония можно представить следующей схемой:



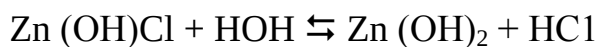
Ионы OH^- воды связываются ионами NH_4^+ в малодиссоциированные молекулы NH_4OH . В растворе накапливается избыток ионов водорода; реакция раствора становится кислой ($\text{pH} < 7$):



Если соль образована многозарядным катионом, гидролиз протекает ступенчато, с образованием основных солей, например гидролиз хлорида цинка ZnCl_2 . Первая ступень:

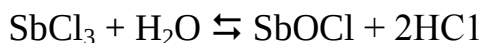


Вторая ступень:



При обычных условиях гидролиз практически заканчивается на первой ступени. *Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза (pH<7).*

В ряде случаев при гидролизе солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, получаются оксосоли; так, например, при гидролизе хлорида сурьмы (III) протекает реакция:



В рассмотренных случаях гидролиз является процессом обратимым.

Отношение числа гидролизированных молекул соли к общему числу молекул соли, находящихся в растворе, называется степенью гидролиза. Степень гидролиза увеличивается с повышением температуры и с разведением раствора.

Во многих случаях степень гидролиза соли очень мала. Так, например, при температуре 25 °С в 0,1 н. растворах степень гидролиза h будет равна для:

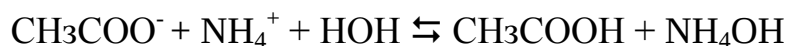
ацетата натрия CH_3COONa -0,007%

цианида калия KCN -1,2%

Приведенные данные показывают также, что степень гидролиза соли зависит от константы диссоциации образующей ее кислоты. Гидролиз будет тем интенсивнее, чем слабее кислота.

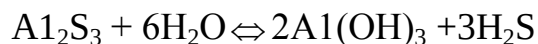
3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Соли этого типа гидролизуются в наиболее высокой степени, так как их ионы одновременно связывают ионы водорода и гидроксид ионы воды, сдвигая равновесие диссоциации воды. Например, гидролиз ацетата аммония выражается следующей схемой:





В зависимости от соотношения констант диссоциации, образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. pH близко к 7.

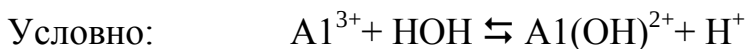
Соли, образованные очень слабой летучей кислотой и очень слабым основанием, гидролизуются необратимо. Например:



Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты.

В системе $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ равновесие не нарушается, поэтому в растворах этих солей pH- 7.

Согласно современным данным, гидролиз является процессом более сложным. В результате гидролиза образуются гидроксоаквакомплексы. Поэтому простые записи уравнений реакций гидролиза являются в общем случае условными. Установлено, что гидролиз солей можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Так, например, ионное уравнение гидролиза по первой ступени должно быть следующим:



Ход работы

Приборы и посуда.

- 1) Мерный цилиндр емкостью 10 мл.
- 2) Горелка.
- 3) Воронка.
- 4) Стеклянная палочка.
- 5) Штатив с пробирками.

6) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы.

1) Магний (порошок).

2) Лакмусовая бумажка.

3) Фильтровальная бумага.

Растворы.

1) Соляная кислота HCl (2 н.).

2) Гидроксид натрия NaOH (2 н.).

3) Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2 н.).

4) Хлорид алюминия (III) AlCl_3 (2 н.).

5) Хлорид железа (III) FeCl_3 (2 н.).

6) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.).

7) Нитрит натрия NaNO_2 (2 н.).

8) Сульфид натрия Na_2S (1 н.).

9) Сульфит натрия Na_2SO_3 (2 н.).

10) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.).

11) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н. и 0,5 н.).

12) Хлорид натрия NaCl (2 н.).

13) Хлорид сурьмы (III) SbCl_3 (0,5 н.).

14) Фенолфталеин (спиртовой).

15) Универсальная индикаторная бумага.

1. Реакция среды растворов солей при гидролизе. а) Из имеющихся в лаборатории реактивов подобрать растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Налить в одну пробирку раствор соли, образованной одноосновной кислотой, в другую раствор соли, образованной

многоосновной кислотой, и исследовать реакцию среды растворов, нанося каплю раствора на лакмусовую бумажку стеклянной палочкой. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза взятых солей. В каком случае гидролиз будет происходить ступенчато?

б) Написать уравнение реакции гидролиза сульфата меди-(II) в молекулярной и ионной форме. Как действует его раствор на лакмус? Проверить правильность заключения, проделав опыт.

Какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса? В результате какого процесса эти ионы появились?

в) Какую реакцию на лакмус должен показывать раствор хлорида натрия? Проверить правильность заключения, осуществив опыт.

Результаты испытаний растворов солей на индикатор представить в виде таблицы:

Формула	Окраска лакмуса	Реакция среды	Значение pH в растворе:

Контрольные вопросы

- 1. Какая зависимость существует между зарядом и размерами катиона и его способностью к гидролизу?*
- 2. Какая существует взаимосвязь между склонностью катиона к гидролизу и способностью его гидроксида к основной ионизации (сила основания)?*
- 3. Какая зависимость существует между зарядом и размерами аниона и его склонностью к гидролизу?*
- 4. Какая существует взаимосвязь между склонностью аниона к гидролизу и способностью образованной им кислоты к кислотной ионизации (сила кислоты)?*

III ТЕМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ ЗАНЯТИЙ

1. Химия и проблемы окружающей среды
2. Решение энергетических проблем с помощью достижений химии
3. Газовые законы
4. Явление аллотропии
5. Изотопы, изобары и изотоны
6. Радиус атома. Естественная и искусственная радиоактивность, ядерные реакции, их виды и механизм
7. Поляризация и межмолекулярные силы
8. Гибридизация и её виды
9. Закон действующих масс
10. Гидратная теория растворов Д.И. Менделеева
11. Закон разбавления Оствальда Закон действующих масс.
12. Закон Вант-Гоффа.
13. Гомогенный и гетерогенный катализ.
14. Химическая равновесие.
15. Принцип Ле-Шателье.
16. Растворы. Законы Генри и Генри-Дальтона.
17. Произведение растворимости.
18. Явление Осмоса и Закон Вант-Гоффа.
19. Среда в процессе гидролиза. Значение гидролиза в промышленности
20. Роль окислительно-восстановительных реакций в природе
21. Основные окислители и восстановители. Вещества, проявляющие и окислительные, и восстановительные свойства
22. Гальванические элементы, электродный потенциал, механизм возникновения электрического тока в гальванических элементах
23. Применение электролиза в промышленности Гальванические элементы.
24. Коррозия металлов.
25. Изомерия комплексных соединений и природа химической связи
26. Применение комплексных соединений

IV ГЛОССАРИЙ

Химия - это наука о веществах, их свойствах, строении и превращениях, происходящих в результате химических реакций, а также о законах, которым эти превращения подчиняются. Поскольку

все вещества состоят из атомов, которые благодаря химическим связям между ними способны формировать молекулы, то химия занимается в основном изучением взаимодействий между атомами и молекулами, полученными в результате таких взаимодействий.

Вещество - вид материи с определёнными химическими и физическими свойствами. Совокупность атомов, атомных частиц или молекул, находящаяся в определённом агрегатном состоянии. Из веществ состоят физические тела (медь - вещество, а медная монета - физическое тело).

Атом - мельчайшая, химически неделимая, электронейтральная частица вещества. Состоит из ядра и электронной оболочки. Каждый атом принадлежит определённому химическому элементу. Элемент имеет название, порядковый номер, и положение в периодической таблице Менделеева. В настоящее время известно 118 химических элементов, заканчивая Uuo (Ununoctium — унуноктий). Каждый элемент обозначен символом, который представляет одну или две буквы из его латинского названия (водород обозначен буквой H - первой буквой его латинского названия Hydrogenium).

Валентность - количество химических связей, которое образует один атом.

Молекула - наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства. Состоит из атомов.

Свойства - совокупность признаков по которым одни вещества отличаются от других, они бывают химическими и физическими.

Физические свойства - признаки вещества, при характеристике которых вещество не изменяет свой химический состав (плотность, агрегатное состояние, температуры плавления и кипения и т. п.)

Химические свойства - способность веществ взаимодействовать с другими веществами или изменяться под действием определённых условий. Результатом является превращение одного вещества или веществ в другие вещества.

Агрегатные состояния вещества - состояние вещества, характеризующееся определёнными свойствами (способность сохранять форму, объем). Выделяют три основных агрегатных состояния: твёрдое тело, жидкость и газ.

Анод - электрод, соединенный с положительным источником тока.

Атомный вес - среднее значение массы атома химического элемента, выраженной в относительных углеродных единицах.

Интермедиат - промежуточное вещество с коротким временем жизни, образующееся в ходе химической реакции и затем реагирующие далее до продуктов реакции. Обычно интермедиатами являются атомы или молекулы с незаполненными электронными оболочками, например радикалы, карбокатионы, карбанионы.

Квазистационарный процесс - процесс, протекающий в ограниченной системе и распространяющийся в ней так быстро, что

за время распространения этого процесса в пределах системы её состояние не успевает измениться.

Моль - мера количества вещества, содержащая Число Авогадро ($N_A \approx 6,02 \times 10^{23}$) любых структурных частиц. (N_A - количество атомов в 12 граммах углерода ^{12}C .)

Периодический закон - фундаментальный закон природы, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 году при сопоставлении свойств известных в то время химических элементов и величин их атомных масс. В настоящее время Периодический закон Д. И. Менделеева имеет следующую формулировку: «свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов». Особенность Периодического закона среди других фундаментальных законов заключается в том, что он не имеет выражения в виде математического уравнения. Графическим (табличным) выражением закона является Периодическая система химических элементов, первоначальный вариант которой был разработан Д. И. Менделеевым в 1869- 1871 годах.

Простое вещество - вещество, состоящее из атомов одного химического элемента: водород, кислород и т. д.

Сложное вещество - вещество, состоящее из атомов разных химических элементов: кислоты, вода и др.

Относительная атомная масса - масса (а. е. м.) $6,02 \times 10^{23}$ молекул простого вещества, где а. е. м. - атомная единица массы.

Относительная молекулярная масса - масса (а. е. м.) $6,02 \times 10^{23}$ молекул сложного вещества. Численно равна молярной массе, но отличается размерностью.

Реакционная система (реактор) - часть пространства, содержащая составляющие вещества: исходные реагенты, интермедиаты, продукты, инертные компоненты. Реакционным пространством может служить поверхность.

Химическая связь - это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого. Химическая связь определяется взаимодействием между заряженными частицами (ядрами и электронами).

Вода тяжелая - изотопная разновидность воды, в которой обыкновенный водород замещен его тяжелым изотопом — дейтерием D. Формула HDO или D₂O.

Водородный показатель pH - величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворах; численно равна отрицательному логарифму концентрации, выраженной в грамм- ионах на литр.

Возгонка (сублимация) - превращение вещества при нагревании из твердого состояния непосредственно в пар без плавления.

Восстановление - химическая реакция, в результате которой к атомам или ионам присоединяются электроны. В органической химии

восстановлением называют присоединение водорода к молекуле органического соединения.