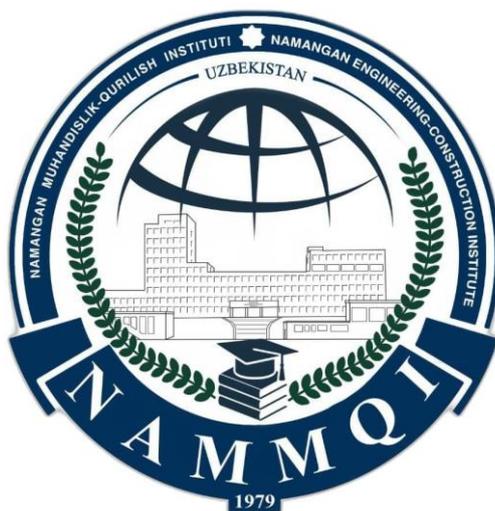


**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**



Факультет Автоматизация отрасли

Кафедра Химическая технология

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по предмету

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Наманган - 2022 г.

Данный учебно-методический комплекс рассмотрен научно-методическим советом Наманганского инженерно-строительного института и рекомендован для использования в учебном процессе. (Протокол 13-го заседания от 04.07.2022).

Составители:

З.Тураев	профессор технологии	кафедры	Химической
М.Абдуллаев	профессор технологии	кафедры	Химической
Б.Хайитов	доцент технологии	кафедры	Химической

Рецензент:

Р.Дехканов	доцент	кафедры	Химия	Наманганского Государственного Университета
------------	--------	---------	-------	--

СОДЕРЖАНИЕ

I	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	
1.	Предисловие. Содержание и задачи предмета химия в строительстве. Основные понятия и стехиометрические законы химии..	
2.	Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева	
3.	Химическая связь. Возникновение химической связи. Виды химической связи.	
4.	Химические состояние веществ. Тепловые эффекты химических реакций. (Термохимия).	
5.	Химическая кинетика. Скорость химических реакций. Химическое равновесие	
6.	Растворы. Свойства растворов	
7.	Растворы электролитов. Свойства электролитов. Ионобменные реакции.	
8.	Окислительно-восстановительные реакции.	
9.	Общие свойства металлов. Гальванические элементы. Коррозия металлов и методы её предотвращения. Электролиз и законы электролиза.	
10.	Общие свойства неметаллов. Общая характеристика элементов основной подгруппы первой группы.	
11.	Общая характеристика элементов основной подгруппы второй группы (в примере Са и Mg).	
12.	Общая характеристика элементов III-A группы. Алюминий и его электронная формула, нахождение в природе, получение, общая свойства	
13.	Общая характеристика элементов IV-A группы. Углерод и его электронная формула, модификационные видоизменений углерода, физические и химические свойства.	
14.	Общая характеристика элементов I-V группы (в примере Cu, Ag, Au). Электронные формулы, нахождение в природе, получение, физические и химические свойства.	
15.	Общая характеристика элементов VIII-V группы (в примере Fe, Co, Ni). Электронные формулы, нахождение в природе, получение, физические и химические свойства.	
16.	Органическая химия. Органические полимерные материалы. Строение, виды и свойства органических веществ.	
17.	Химия полимеров. Способы получение полимеров. Состав, строение и свойства полимеров. Композиционные материалы. Полимерные пленки и клеи. Пластмассы.	
18.	Химия и охрана окружающей среды. Техническое развитие и экологические проблемы.	
II	МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ	

III	ТЕМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ ЗАНЯТИЙ	
IV	ГЛОССАРИЙ	
V	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

по предмету

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, НАЗВАНИЯ И ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, НАЗВАНИЯ И ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

τ	Время	с
η	Выход продукта	-
ρ	Давление	Па- единица давления и механического напряжения СИ, названа по имени Б. Паскаля, обозначается Па. 1 Па = 1 Н/м ² = 10 дин/см ² = 0,102 кгс/м ² = 10 ⁻⁵ бар = 7,50.10 ⁻³ мм ртутного столба = 0,102 мм водяного столба
ΔH	Изменение энтальпии	Дж- единица энергии, работы и количества теплоты СИ. Названа по имени Дж. П. Джоуля. Обозначается Дж. 1 Дж = 10 ⁷ эрг = 0,2388 кал = 6,24. 10 ¹⁸ эВ
n	Количество вещества	моль
m	Масса вещества	кг, г, т
W	Массовая доля	-
χ	Молярная доля	-
c	Молярная концентрация	моль/л
M	Молярная масса	г/моль
V_m	Молярный объем	л/моль
V	Объем	л, м ³
φ	Объемная доля	
A_r	Относительная атомная масса	
M_r	Относительная молекулярная масса	
D_{H_2}	Относительная плотность по водороду	
D_B	Относительная плотность по воздуху	
ρ	Плотность	г/мл, г/см ³ , кг/л
N_A	Постоянная Авогадро	моль ⁻¹

Y	Скорость реакции	мол/(л·с)
T	Температура по шкале Кельвина	$^{\circ}K$
T	Температура по шкале Цельсия	$^{\circ}C$
γ	Температурный коэффициент скорости реакции	-

Предисловие

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Это значит, что она описывает мир на определённом уровне строения материи, а именно на атомно-молекулярном, в ней рассматриваются лишь вещества определённого состава (химические вещества) и превращения этих веществ (химические превращения, реакции). Понимание проблем и процессов на атомно-молекулярном уровне необходимо для инженера любой специальности, поскольку ему обязательно приходится иметь дело с различными веществами, материалами и химическими реакциями. Как всякая фундаментальная наука, она вооружает технику решения специфических (в данном случае – химических) задач.

Зависимость свойств вещества от состава и строения, неизбежные их изменения при получении и эксплуатации строительных материалов, закономерности этих изменений, определяющие эксплуатационные свойства – это вопросы, с которыми сталкивается практически любой специалист строительного профиля и которые рассматривает химия. Большие задачи стоят перед химией в современных условиях. Это, прежде всего, получение новых строительных материалов, решение экологических проблем, повышение эффективности технологических процессов.

Объём химии, изучаемый студентами строительных специальностей высших учебных заведений, сравнительно невелик. Это изучение практически ограничивается пределами первого курса.

Утвержденная «Примерная программа дисциплины химии», распространяющаяся на направление «Строительство», составлена в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования и предусматривает разделение дисциплины на обязательные разделы и специальные разделы с учетом строительного направления подготовки специалистов.

При этом обязательные разделы включают изучение строения вещества, химической связи, типов взаимодействия молекул, элементов химической термодинамики, химического и фазового равновесия, химической кинетики, свойств растворов, коллоидных систем, коррозии и защиты металлов и сплавов.

Особенность занятий студентов в современном институте большая самостоятельность при работе над учебным материалом. В курсе химии используются следующие виды занятий и контроля знаний: лекции, практические занятия по решению задач, лабораторные занятия, изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям, выполнение самостоятельных заданий; индивидуальные и групповые консультации; выполняются три контрольные работы, каждая из которых охватывает значительную долю материала по всему курсу; сдача зачёта и экзамена по всему курсу в тестовой форме.

При подготовке этого учебного пособия было учтено, что значительная часть студентов, поступивших в институт, не сдают вступительного экзамена

по химии и не имеют достаточной для дальнейшего обучения подготовки по этой дисциплине. Для создания возможности преодоления этого недостатка в курсе предусмотрено достаточно подробное изучение вопросов школьного курса – основных (исходных) понятий и законов, которые относятся к разделу «Состав вещества». При изложении этих вопросов в вузовском курсе ставилась задача достичь большей структурированности изложения и большей чёткости определений по сравнению со школьным курсом.

Изучать курс нужно по темам в соответствии с программой. При этом перед лекцией необходимо знакомиться с материалами учебного пособия, конспектировать материал во время лекции, вносить в конспект добавления при проработке темы после лекции. Рекомендуется решить задачи и упражнения перед практическим занятием, с тем чтобы на нём или на консультации преодолеть непонимание и исправить ошибки. На практических занятиях проводится разбор наиболее важных и трудных вопросов темы и проводится тестирование уровня усвоения материала студентами. Лабораторные работы служат наглядной иллюстрацией изученных теоретических положений, способствуют освоению основных методов и приёмов практической работы с реактивами и приборами; учат умению ставить задачи, формулировать наблюдения, производить измерения, делать по ним вычисления и выводы. В предлагаемом учебно-методическом комплексе теоретический материал дан очень сжато, поэтому, если студент испытывает затруднения в понимании, помимо консультаций можно рекомендовать пользоваться не одним, а несколькими учебниками, так как в них по-разному рассматриваются вопросы учебного материала, что способствует его пониманию.

I-тема. Содержание и задачи предмета химия в строительстве. Основные понятия и стехиометрические законы химии.

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

Основные понятия и определения

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 NH₃, вода H₂O. 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, K₂SO₄, Fe₂O₃). В этом случае вместо молекул используют формульные единицы (например, K₂SO₄ 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 Cl₂, P₂O₃ и P₄O₆, 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 (Ar, Mr). 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 ¹²C – **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 ¹²C.

Ar показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее 1/12 массы атома ¹²C. 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 ¹²C. 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 H₂SO₄ 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	$4 \cdot 16,02 = 64,08;$
	$98,16.$

Значит, M_r (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 (ON^{\bullet} , 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:

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

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

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?

где P – давление газа; V – объем; m – масса газа; M – молярная масса, T – температура (K); R – универсальная (молярная) газовая постоянная, численное выражение которой зависит от единиц, определяющих объем газа и его давление.

В Международной системе измерений (СИ) $R = 8,314 \text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{моль}\cdot\text{К}$ (Дж/моль·К).

Для внесистемных единиц измерения давления и объема величина R имеет значения

$$R = 62400 \text{ мм рт. ст.}\cdot\text{мл} / \text{моль}\cdot\text{К}; \quad R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л} / \text{моль}\cdot\text{К}; \\ R = 1,99 \text{ кал} / \text{моль}\cdot\text{К}.$$

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:

$$71 \text{ г} - 22,4 \text{ л} \\ X \text{ г} - 200 \text{ л}.$$

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 (B) может содержаться Z_B эквивалентов этого вещества. Число Z_B 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.;

$$f_{\text{В}} = \frac{1}{Z_{\text{В}}}. \quad (1.6)$$

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 ($Z_{\text{S}} = 4$ 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 $Z_{\text{B}} = I\omega I$).

Например, $Z_{\text{B}}(\text{Mn})$ 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 ($\omega = +3$) – $Z_{\text{B}} = 3$ 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

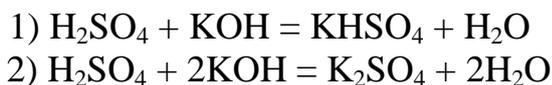


6 моль эквивалентов Al реагируют с таким же количеством кислорода ($Z_B(\text{Al}) = 3, Z_B(\text{O}) = 2$);

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 $Z_B(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1, M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot 1 = 98 \text{ г/моль}$.

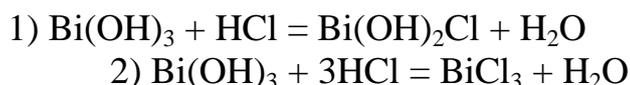
В реакции 2 заместились оба иона водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен двум молям, $Z_B(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, а $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$.

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

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

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

$$\begin{aligned} M_{\text{эк. соли}} &= \frac{M}{\text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}} \\ \text{или} & \\ M_{\text{эк. соли}} &= \frac{M}{\text{заряд аниона} \cdot \text{кол-во анионов}} \end{aligned} \quad (1.10)$$

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

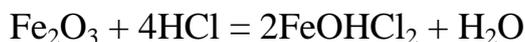


то при этом три аниона с суммарным зарядом 6 замещаются 12 OH^- ионами, следовательно, 12 эквивалентов этого вещества должно вступать в реакцию. Таким образом, $Z_B \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 12$;

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.

($M_{\text{эк (O)}} = 16/2 = 8$ 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 молярному 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 г; $M_{\text{газа}} = 28$ г/моль;

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

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

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

воздуха в 0,96 раза.

(Средняя молекулярная масса воздуха $M_{\text{возд.}} = 29$ 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

$$M_r = 2DH_2 = 2 \cdot 46 = 92 \text{ г/моль}.$$

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 оС 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:

$$A_r = M_{\text{эк}} \cdot V = 32,69 \cdot 2 = 65,38. \quad \text{Это цинк (Zn).}$$

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.

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

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:

$$\begin{array}{ll} \text{из 1 г Ag получено} & 1,57479 \text{ г AgNO}_3 \\ \text{из } A \text{ г Ag получится} & (A + 14,0067 + 3 \cdot 15,9994) \text{ г AgNO}_3, \end{array}$$

$$\text{т. е. } \frac{1}{A} = \frac{1,57479}{A + 62,0049}; \quad A = \frac{62,0049}{0,57479} = 107,8733 \text{ г/моль.}$$

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 $Z_{\text{В}}(\text{Cl}) = 1$; $Z_{\text{В}}(\text{O}) = 2$; $Z_{\text{В}}(\text{N}) = 3$, а $Z_{\text{В}}(\text{C}) = 4$.

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: $\omega(\text{H}) = +1$, $\omega(\text{O}) = -2$, отсюда $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$; $\omega(\text{Si}) = X = +4$. 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 .

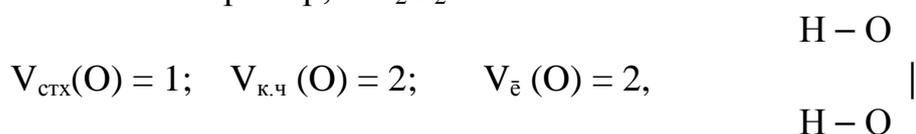
В группе галогенов выделяется фтор, который не имеет положительных степеней окисления и в соединениях с другими элементами существует только в одной степени окисления « -1 ». (Имеется несколько соединений галогенов с четными степенями окисления: ClO , ClO_2 и др.).

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 $V_{\text{э}}$ – число химических связей, образуемых данным атомом. Например, в H_2O_2

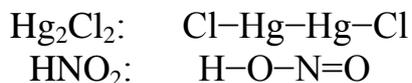


т. е. имеются химические соединения, в которых стехиометрическая и электронная валентности не совпадают (см. разд. 1.3); к ним, например, относятся и комплексные соединения.

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

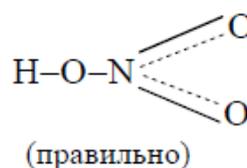
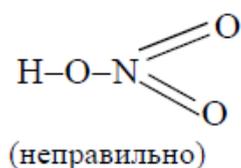
Структурные формулы

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 $V_{\text{e}}(\text{N}) = 4$.

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_{e}), 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.

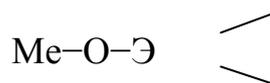
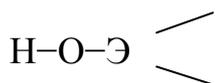
Большинство оксидов, кислот, оснований и солей существуют в виде твердых или жидких соединений с частично ионными связями или в виде растворов, в которых соединения диссоциированы на ионы и которые, в свою очередь, гидратированы. Поэтому даже при совпадении $V_{\text{стх}}$ и V_{e} графические формулы 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»).

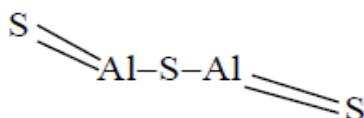
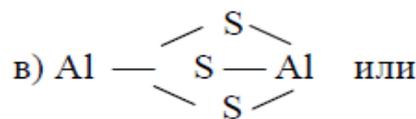
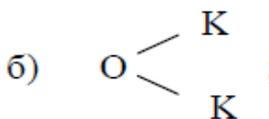
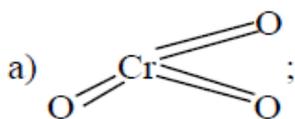
При изображении структурных (графических) формул нужно выполнять следующие простые правила:

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

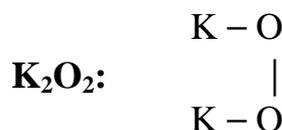
2) в обычных кислотах и солях со сложным кислородсодержащим катионом атомы Н и Ме соединяются с кислотообразующим элементом через кислород



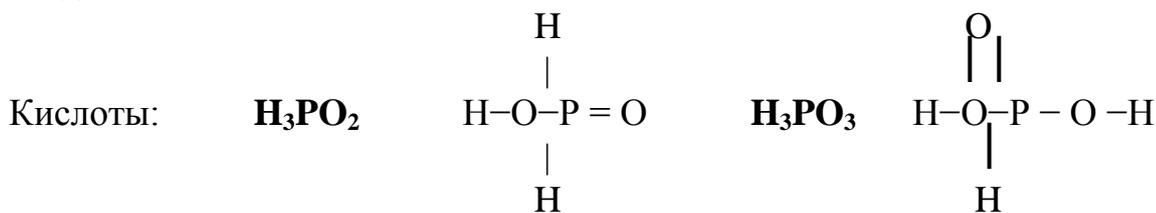
3) одинаковые атомы не соединяются между собой, не образуют гомоцепей, они соединяются через атомы неметалла: а) CrO_3 ; б) K_2O ; в) Al_2S_3 :



Правила нарушаются в сложных соединениях, например в пероксидперсульфо – 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.

Важнейшие классы неорганических веществ. К важнейшим классам неорганических веществ по традиции относят простые вещества (металлы и неметаллы), оксиды (кислотные, основные и амфотерные), гидроксиды (часть кислот, основания, амфотерные гидроксиды) и соли. Вещества, относящиеся к одному и тому же классу, обладают сходными химическими свойствами. При выделении этих классов используют разные классификационные признаки.

Простых веществ обычно делят на *металлы* и *неметаллы* (рис. 1-а). Из этого определения видно, что главным признаком, позволяющим нам разделить простые вещества на металлы и неметаллы, является тип химической связи.

В большинстве неметаллов связь ковалентная. Но есть еще и благородные газы (простые вещества элементов VIIIА группы), атомы которых в твердом и жидком состоянии связаны только межмолекулярными связями. Отсюда и определение.

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

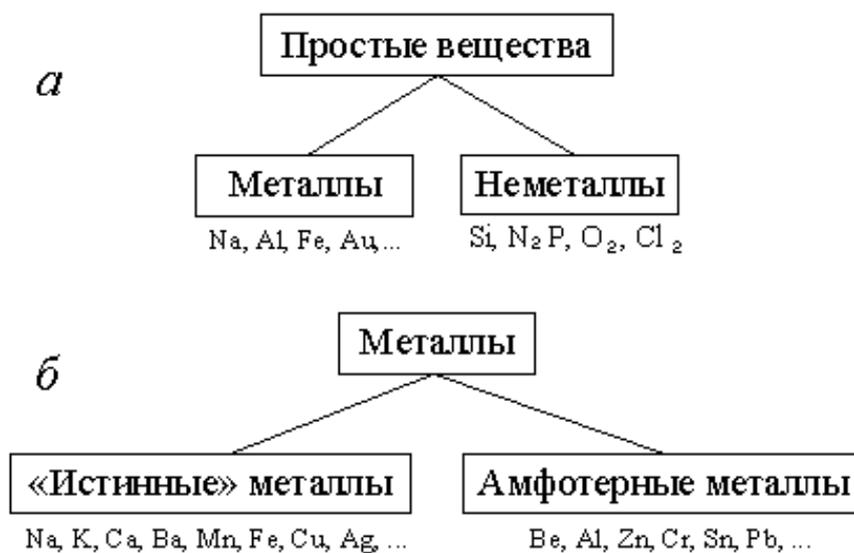


Рис.1. Классификация простых веществ по комплексу физических свойств(а) и металлов по химическим свойствам.

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. 1-б).

Кроме этого, из-за химической инертности среди металлов выделяют *благородные металлы*. К ним относят золото, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. 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*.

Кислоты – сложные вещества, содержащие в своем составе ионы оксония или при взаимодействии с водой образующие в качестве катионов только эти ионы.

Основания – сложные вещества, содержащие в своем составе гидроксид-ионы или при взаимодействии с водой образующие в качестве анионов только эти ионы.

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. 2).

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

Бескислородные кислоты – кислоты, молекулы которых не содержат кислорода.



Рис.2. 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.

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, N₂O, NO, MnO₂. В отличие от них, остальные оксиды называют *солеобразующими* (рис. 3).

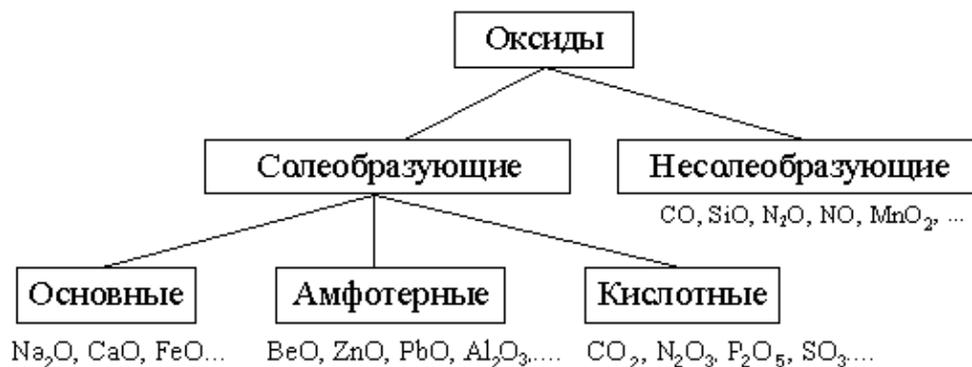


Рис.3. Классификация оксидов по их способности реагировать с кислотами и щелочами

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. 4).

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



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

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.

Можно дать и другое, более точное, определение солей.

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. 5).

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

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

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

Основные соли обычно имеют очень сложный состав и часто нерастворимы в воде. Типичный пример основной соли – минерал малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$.



Рис.5. Классификация солей по составу и кислотно-основными свойствам.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите и приведите примеры: металлы, неметаллы, амфотерные металлы, кислоты, основания, оксокислоты, бескислородные кислоты, основные оксиды, кислотные оксиды, амфотерные оксиды, амфотерные гидроксиды, соли, кислые соли, средние соли, основные соли.
2. Напишите формулы пяти металлов и пяти неметаллов.
3. 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 .
4. Каким оксидам соответствуют следующие гидроксиды: H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HNO_3 , LiOH ?
5. Каков характер (кислотный или основной) каждого из этих оксидов?
6. 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
7. Составьте структурные формулы следующих кислых солей: NaHSO_4 , KHSO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 .

Атомно - молекулярное учение

В 1748 г. М. В. Ломоносов ввел, по сути, современные представления об атомах. Однако его работа была неизвестна до 1904 г. В 1803–1807 гг. английский ученый Дж. Дальтон сформулировал основные постулаты атомно-молекулярного учения (АМУ):

- 1) каждый элемент состоит из очень мелких частиц – атомов;
- 2) все атомы одного элемента одинаковы;
- 3) атомы различных элементов обладают разными свойствами (в том числе имеют разные массы);
- 4) атомы одного элемента не превращаются в атомы других элементов в результате химических реакций;
- 5) химические соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов;
- 6) в данном соединении относительные количества атомов различных элементов всегда постоянны.

Эти постулаты вначале были косвенно доказаны совокупностью стехиометрических законов: закон сохранения массы, закон сохранения энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон объемных отношений, газовые законы и объединенный газовый закон, закон Авогадро и закон эквивалентов.

Химическая **стехиометрия** – учение о составе веществ и их изменении в ходе химических превращений (это слово образовано от греческих слов «стехион» – элемент и «метрон» – мера). Законы стехиометрии обычно считают составными частями АМУ.

На основании этих законов было введено понятие о **химических формулах, химических уравнениях и валентности**.

Из выше приведенных материалов можно сформулировать **основные положения атомно-молекулярного учение** в следующем виде:

1. Все вещества состоят из молекул. Молекула - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.
2. Молекулы состоят из атомов. Атом - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Различным элементам соответствуют различные атомы.
3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении; между ними существуют силы притяжения и отталкивания.

Вещество - вид материи, который обладает массой покоя (*отсутствие движения*) (элементарные частицы, атомы, молекулы и др.). В химии вещества принято подразделять на простые, образованные атомами одного химического элемента, и сложные (химические соединения).

Химический элемент - это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 110 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Атомное ядро - центральная часть атома, состоящая из Z протонов и N нейтронов 1_1p – протон *или* 1_0n – нейтрон, в которой сосредоточена основная масса атомов. Сумма протонов и нейтронов называются нуклонами.

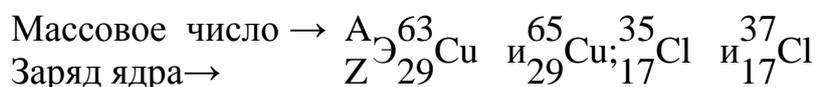
Заряд ядра - положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом $A = Z + N$.

Протон – ${}_{+1}^1p$ – **протон** является составной частью ядра и определяет заряд ядра. Протон (от греч. protos — первый; символ p) — стабильная элементарная частица, ядро атома водорода. Протон имеет массу $m_p = (1,6726485 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-24}$ г ($m_p \approx 1836 m_e \approx 938,3$ Мэв/ c^2 , где m_e — масса электрона, c — скорость света) и положительный электрический заряд $e = (4,803242 \pm 0,000014) \cdot 10^{-10}$ единиц заряда в системе СГС.

Нейтрон – 0_0n – **нейтрон** является составной частью ядра. Нейтрон (англ. neutron, от лат. neuter — ни тот, ни другой; символ n) — нейтральная (не обладающая электрическим зарядом) элементарная частица со спином $1/2$ (в единицах постоянной Планка \hbar) и массой, незначительно превышающей массу протона. Из протонов и нейтронов построены все атомные ядра. Число нейтронов определяется следующим образом $N = A - Z$. A — относительная атомная масса, Z — число протонов, N — число нейтронов.

Электрон – ${}_{-1}^0e$ – **электрон** отрицательно заряженная частица. Электрон (символ \bar{e} , e) — первая элементарная частица, открытая в физике; материальный носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе. Электрон — составная часть Атомов; их число в нейтральном атоме равно атомному номеру, т. е. числу протонов в ядре. Современные значения заряда (e) и массы (m_e) Э. равны: $e = -4,803242(14) \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ = $-1,6021892(46) \cdot 10^{-19}$ Кулон, $m_e = 0,9109534(47) \cdot 10^{-27}$ г = $0,5110034(14)$ Мэв/ c^2 , где c — скорость света в вакууме (в скобках после числовых значений величин указаны средние квадратичные ошибки в последних значащих цифрах).

Изотопы - химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре.



Изобары - атомы различных химических элементов с одинаковым массовым числом A . Ядра изотопов содержат равное число нуклонов, но различные числа протонов Z и нейтронов N . Например, атомы ${}^{10}_4\text{Be}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{10}_6\text{C}$ представляют собой три изобары с $A = 10$.

Изотоны - атомы различных химических элементов с одинаковым числом нейтронов в ядрах. Пример И. — атомы ${}^5_2\text{He}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^7_4\text{Be}$, ${}^8_5\text{B}$, ядра которых содержат 3 нейтрона. Из этих И. ${}^5\text{He}$ распадается практически

мгновенно, ${}^6\text{Li}$ — стабилен, ${}^7\text{Be}$ и ${}^8\text{B}$ — радиоактивны с периодом полураспада соответственно 43 дня и 0,8 сек.

Химическая формула - это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены в 1814 г. Й. Берцелиусом) и индексов (индекс - цифра, стоящая справа внизу от символа. Обозначает число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле.

Аллотропия - явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

Простые вещества - молекулы, состоят из атомов одного и того же элемента.

Сложные вещества - молекулы, состоят из атомов различных химических элементов.

Современные методы исследования позволяют определить чрезвычайно малые массы атомов с большой точностью. Так например, масса атома водорода составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, углерода $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. В химии традиционно используются не абсолютные значения атомных масс, а относительные. В 1961 году за единицу атомной массы принята *атомная единица массы* (сокращенно *а.е.м.*), которая представляет собой $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$. Большинство химических элементов имеют атомы с различной массой. Поэтому принято считать $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$ за единицу абсолютной атомной массы.

Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы изотопа ${}^{12}\text{C}$ - основного изотопа природного углерода.

$$1 \text{ а.е.м} = 1/12 \cdot m ({}^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Относительная атомная масса (A_r) - безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $1/12$ массы атома ${}^{12}\text{C}$.

Средняя абсолютная масса атома (m) равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_{r(\text{Mg})} = 24,312$$

$$m_{(\text{Mg})} = 24,312 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,037 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Относительная молекулярная масса (M_r) - безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ${}^{12}\text{C}$.

$$M_r = m_r / (1/12 m_a(^{12}\text{C}))$$

m_r - масса молекулы данного вещества;

$m_a(^{12}\text{C})$ - масса атома углерода ^{12}C .

$M_r = \sum A_r(\text{э})$. Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом индексов.

Примеры.

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 2 \cdot A_r(\text{B}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 11 + 3 \cdot 16 = 70$$

$$\begin{aligned} M_r(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) &= 1 \cdot A_r(\text{K}) + 1 \cdot A_r(\text{Al}) + 1 \cdot 2 \cdot A_r(\text{S}) + 2 \cdot 4 \cdot A_r(\text{O}) = \\ &= 1 \cdot 39 + 1 \cdot 27 + 1 \cdot 2 \cdot 32 + 2 \cdot 4 \cdot 16 = 258 \end{aligned}$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м. Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения - моль.

Количество вещества, моль. Означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов). Обозначается ν , измеряется в моль. Моль - количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г углерода.

Число Авогадро ди Кваренья (N_A). Количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. (Постоянная Авогадро)

Пример.

Сколько молекул содержится в 6,4 г серы?

Молекулярная масса серы равна 32 г /моль. Определяем количество г/моль вещества в 6,4 г серы:

$$\nu(\text{s}) = m(\text{s}) / M(\text{s}) = 6,4\text{г} / 32 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}$$

Определим число структурных единиц (молекул), используя постоянную Авогадро N_A

$$N(\text{s}) = \nu(\text{s}) \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23}$$

Молярная масса показывает массу 1 моля вещества (обозначается M).

$$M = m / \nu$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества.

Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая - безразмерная.

$$M = N_A \cdot m_{(1 \text{ молекула})} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r$$

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г) Например, уравнение реакции: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$, означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора или, что одно и то же, два моль натрия реагируют с одним молем хлора.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Рассчитайте изменение массы вещества в ходе реакции
$$2. 2\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$$

в результате которой выделилось $3350 \cdot 10^3$ Дж.
3. Рассчитайте молярную массу метана.
4. Приведите определение понятий эквивалент и эквивалентная масса химического элемента и соединения.
5. Эквивалентная масса какого элемента равна 1?
6. Вычислите молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2 % кислорода.
7. Какие вещества называются кристаллогидратами? Приведите примеры кристаллогидратов.
8. Какова формула соединения водорода с кислородом, если мольное соотношение Н:О = 1:1, а плотность его газа по водороду равна 17?

Основные стехиометрические законы химии

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: атомно-молекулярное учение, атом, закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон кратных отношений, эквивалент, закон эквивалентов, закон объёмных отношений, закон Авогадро, молярный объём, относительная атомная масса, относительная молекулярная масса

Закон сохранения массы веществ

(М.В.Ломоносов, 1748 г.; А.Лавуазье, 1789 г.)

Масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (т.е. химическое превращение- это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также не должна изменяться. Под массой понимали величину, характеризующую количество материи.

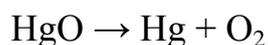
В начале 20 века формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности (А.Эйнштейн, 1905 г.), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия ΔE связана с увеличением его массы Δm соотношением $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$, где c - скорость света. Это соотношение не используется в химических реакциях, т.к. 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г и Δm практически не может быть измерено. В ядерных реакциях, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в химических реакциях, Δm следует учитывать.

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

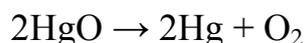
Составление химических уравнений

Включает три этапа:

1. Запись формул веществ, вступивших в реакцию (слева) и продуктов реакции (справа), соединив их по смыслу знаками "+" и "→" :



2. Подбор коэффициентов для каждого вещества так, чтобы количество атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения было одинаково:



3. Проверка числа атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Расчеты по химическим уравнениям

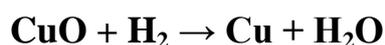
Расчеты по химическим уравнениям (стехиометрические расчеты) основаны на законе сохранения массы веществ. В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитаной. Выходом реакции (η) называют отношение реальной массы продукта (m_p) к теоретически возможной (m_T), выраженное в долях единицы или в процентах.

$$\eta = (m_p / m_T) \cdot 100\%$$

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, его в расчетах принимают за 100% (количественный выход).

Пример 1. Сколько г меди образуется при восстановлении 8 г оксида водородом, если выход реакции составил 82% от теоретического?

Решение



1. Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции: 80 г (1 моль) CuO при восстановлении может образовать 64 г (1 моль) Cu; 8 г CuO при восстановлении может образовать X г Cu
2. Определим, сколько граммов меди образуется при 82% выходе продукта:

$$6,4 \text{ г} \text{ — } 100\% \text{ выход (теоретический)}$$

$$X \text{ г} \text{ — } 82\%$$

$$X = (8 \cdot 82) / 100 = 5,25 \text{ г}$$

Пример 2

Определите выход реакции получения вольфрама методом алюминотермии, если из 33,14 г концентрата руды, содержащей WO₃ и невосстанавливающиеся примеси (массовая доля примесей 0,3) было получено 12,72 г металла?

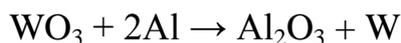
Решение

- а) Определим массу (г) WO₃ в 33,14 г концентрата руды

$$\omega(\text{WO}_3) = 1,0 - 0,3 = 0,7$$

$$m(\text{WO}_3) = \omega(\text{WO}_3) \cdot m_{\text{руды}} = 0,7 \cdot 33,14 = 23,2 \text{ г}$$

- b) Определим теоретический выход вольфрама в результате восстановления 23,2 г WO_3 порошком алюминия.



При восстановлении 232 г (1 г-моль) WO_3 образуется 187 г (1 г-моль) W, а из 23,2 г WO_3 — X г W

$$X = (23,2 \cdot 187) / 232 = 18,7 \text{ г W}$$

- c) Рассчитаем практический выход вольфрама

$$18,7 \text{ г W} — 100\%$$

$$12,72 \text{ г W} — Y\%$$

$$Y = (12,72 \cdot 100) / 18,7 = 68\%$$

Пример 3.

Сколько граммов осадка сульфата бария образуется при слиянии растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария и 8,0 г сульфата натрия?

Решение.



Расчет количества продукта реакции ведут по исходному веществу, взятому в недостатке.

1. Предварительно определяют, какое из двух исходных веществ находится в недостатке.

Обозначим количество г Na_2SO_4 — X.

208 г (1 моль) BaCl_2 реагирует с 132 г (1 моль) Na_2SO_4 ; 20,8 г — с X г

$$X = (20,8 \cdot 132) / 208 = 13,2 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$$

Мы установили, что на реакцию с 20,8 г BaCl_2 затратится 13,2 г Na_2SO_4 , а дано 18,0 г. Таким образом, сульфат натрия взят в реакцию в избытке и дальнейшие вычисления следует вести по BaCl_2 , взятому в недостатке.

2. Определяем количество граммов выпавшего осадка BaSO_4 . 208 г (1 моль) BaCl_2 образует 233 г (1 моль) BaSO_4 ; 20,8 г — Y г

$$Y = (233 \cdot 20,8) / 208 = 23,3 \text{ г}$$

Закон постоянства состава

Впервые сформулировал Ж.Пруст (1808 г).

Все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение, независимо от способа получения.

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Пример.



Чтобы получить сульфид меди (CuS) необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1.

Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке.

Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, который не вступил в химическую реакцию. Вещества немолекулярного строения не обладают строго постоянным составом. Их состав зависит от условий получения.

Массовая доля элемента $\omega_{(Э)}$ показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества: где n - число атомов; $A_{r(Э)}$ - относительная атомная масса элемента; M_r - относительная молекулярная масса вещества.

$$\omega_{(Э)} = (n \cdot A_{r(Э)}) / M_r$$

Зная количественный элементный состав соединения можно установить его простейшую молекулярную формулу:

1. Обозначают формулу соединения $A_x B_y C_z$
2. Рассчитывают отношение $X : Y : Z$ через массовые доли элементов:

$$\omega_{(A)} = (x \cdot A_{r(A)}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$\omega_{(B)} = (y \cdot A_{r(B)}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$\omega_{(C)} = (z \cdot A_{r(C)}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$X = (\omega_{(A)} \cdot M_r) / A_{r(A)}$$

$$Y = (\omega_{(B)} \cdot M_r) / A_{r(B)}$$

$$Z = (\omega_{(C)} \cdot M_r) / A_{r(C)}$$

$$x : y : z = (\omega_{(A)} / A_{r(A)}) : (\omega_{(B)} / A_{r(B)}) : (\omega_{(C)} / A_{r(C)})$$

3. Полученные цифры делят на наименьшее для получения целых чисел X, Y, Z.
4. Записывают формулу соединения.

Закон кратных отношений

(Д.Дальтон, 1803 г.)

Если два химических элемента дают несколько соединений, то весовые доли одного и того же элемента в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же весовую долю второго элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.



Число атомов кислорода в молекулах этих соединений, приходящиеся на два атома азота, относятся между собой как 1 : 3 : 4 : 5.

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".

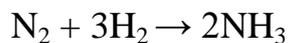
Следствие. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества.

Примеры:



При окислении двух объемов оксида углерода (II) одним объемом кислорода образуется 2 объема углекислого газа, т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на 1 объем.

b) 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.)

(Амедео Авогадро (итал. Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Serreto; 9 августа 1776, Турин — 9 июля 1856, Турин) — итальянский учёный и химик. Амедео Авогадро Граф Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро родился 9 августа 1776 года в Турине, столице Сардинского королевства).

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

Закон справедлив только для газообразных веществ.

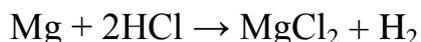
Следствия.

1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.
2. При нормальных условиях ($0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$, $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Пример 1.

Какой объем водорода при нормальных условиях выделится при растворении 4,8 г магния в избытке соляной кислоты?

Решение.



При растворении 24 г (1 моль) магния в HCl выделилось 22,4 л (1 моль) водорода; при растворении 4,8 г магния — X л водорода.

$$X = (4,8 \cdot 22,4) / 24 = 4,48 \text{ л водорода}$$

Пример 2.

3,17 г хлора занимают объем равный 1 л (при н.у.). Вычислите по этим данным молекулярную массу хлора.

Решение.

Находим массу 22,4 л хлора

1 л—3,17 г хлора

22,4 л— X г хлора

$$X = 3,17 \cdot 22,4 = 71 \text{ г}$$

Следовательно, молекулярная масса хлора - 71.

Закон эквивалентов

Закон эквивалентов - закон Паяв, один из законов химии, согласно которому отношения масс вступающих в химическое взаимодействие веществ равны или кратны их эквивалентам химическим (См. Эквивалент химический). В конце 18 в. И. Рихтер дал частную формулировку закона для нейтрализации кислоты основанием, а в более общей форме закон сформулировал английский химик У. Волластон в 1807. Закон эквивалентов один из законов химии, устанавливающий, что отношения масс веществ, вступающих в химическое взаимодействие, равны или кратны их химическим эквивалентам. В общей форме сформулирован У. Волластоном в 1807.

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. За 1 а. е. м. принята 1/12 часть массы изотопа углерода с массовым числом 12 (т. н. углеродная шкала). 1 а. е. м. - $1,6605655(86) \cdot 10^{-27}$ кг.), составляющая массы атома изотопа углерода ^{12}C . Углеродная единица была предложена в 1959 Международным союзом теоретической и прикладной химии (См. Международный союз теоретической и прикладной химии) (IUPAC), принята в 1960 Международным союзом теоретической и прикладной физики (См. Международный союз теоретической и прикладной физики) (IUPAP) и утверждена на конгрессе IUPAC в 1961. Углеродная единица равна $(1,66043 \pm 0,00031) \cdot 10^{-24}$ г.), которая присоединяет или замещает одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода. Э. х. кислоты равен её молярной массе, деленной на основность (число ионов водорода) кислоты. Э. х. основания равен его молярной массе, деленной на кислотность (число гидроксильных групп) основания. Э. х. соли равен её молярной массе, деленной на сумму зарядов образующих её катионов или анионов. В реакциях окисления-восстановления (См. Окисление-восстановление) Э. х. окислителя равен частному от деления его молярной массы на число электронов, полученное атомом (или атомами) восстановленного элемента. В зависимости от числа принятых окислителем электронов Э. х. может быть различным. Понятие Э. х. широко применяется в стехиометрических расчётах химических реакций.*

Объединенный газовый закон

Объединенный газовый закон - объединение трех независимых частных газовых законов: Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Мариотта, уравнение, которое можно записать так:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

И наоборот, из объединенного газового закона

при $P = \text{const}$ ($P_1 = P_2$) можно получить

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$

(закон Гей-Люссака);

при $T = \text{const}$ ($T_1 = T_2$):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

(закон Бойля-Мариотта);

при $V = \text{const}$

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

(закон Шарля).

Уравнение Клайперона-Менделеева

Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то получается уравнение Клайперона-Менделеева:

$$pV = (m / M) RT$$

где m - масса газа; M - молекулярная масса; p - давление; V - объем; T - абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$); R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль \cdot К) или 0,082 л атм/(моль \cdot К)).

Для данной массы конкретного газа отношение m / M постоянно, поэтому из уравнения Клайперона-Менделеева получается объединенный газовый закон.

Пример.

Какой объем займет при температуре 17°C и давлении 250 кПа оксид углерода (II) массой 84 г?

Решение.

Количество моль CO равно:

$$v_{(\text{CO})} = m(\text{CO}) / M(\text{CO}) = 84 / 28 = 3 \text{ моль}$$

Объем CO при н.у. составляет

$$3 \cdot 22,4 \text{ л} = 67,2 \text{ л}$$

Изобъединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$(P \cdot V) / T = (P_0 \cdot V_0) / T_2$$

Следует

$$V_{(\text{CO})} = (P_0 \cdot T \cdot V_0) / (P \cdot T_0) = (101,3 \cdot (273 + 17) \cdot 67,2) / (250 \cdot 273) = 28,93 \text{ л}$$

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз 1 моль одного газа тяжелее (или легче) 1 моля другого газа.

$$D_{\text{A(B)}} = \rho_{(\text{B})} / \rho_{(\text{A})} = M_{(\text{B})} / M_{(\text{A})}$$

Средняя молекулярная масса смеси газов равна общей массе смеси, деленной на общее число молей:

$$M_{\text{cp}} = (m_1 + \dots + m_n) / (v_1 + \dots + v_n) = (M_1 \cdot V_1 + \dots + M_n \cdot V_n) / (v_1 + \dots + v_n)$$

Пример1.

Плотность некоторого газообразного вещества по водороду равна 17. Чему равна его плотность по воздуху ($M_{\text{cp}} = 29$).

Решение.

$$D_{\text{H}_2} = M_{\text{в-ва}} / M_{\text{H}_2} = M_{\text{в-ва}} / 2$$

$$M_{\text{в-ва}} = 2D_{\text{H}_2} = 34$$

$$D_{\text{возд}} = M_{\text{в-ва}} / M_{\text{возд. ср}} = 34 / 29 = 1,17$$

Пример2.

Определите плотность по воздуху смеси азота, аргона и углекислого газа, если массовые доли компонентов составляли 15, 50 и 35% соответственно.

Решение.

$$D_{\text{смеси(по воздуху)}} = M_{\text{смеси}} / M_{\text{возд.}} = M_{\text{смеси}} / 29$$

$$M_{\text{смеси}} = (15 \cdot 28 + 50 \cdot 40 + 35 \cdot 44) / 100 = (420 + 2000 + 1540) / 100 = 39,6$$

$$D_{\text{смеси(по воздуху)}} = M_{\text{смеси}} / 29 = 39,6$$

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул метана; б) $1,8 \cdot 10^{28}$ атомов хлора; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул диоксида углерода; г) $30,1 \cdot 10^{25}$ молекул фосфина; д) 19,6 г серной кислоты.
2. Сравните число молекул аммиака и диоксида углерода, содержащихся в каждом из этих веществ, взятых массой по 2 г.
3. Сколько молекул содержит водород объемом 2 см (н.у.)?
4. Сколько молей диоксида углерода находится в воздухе объемом 100 м^3 (н.у.), если объемная доля диоксида углерода в воздухе составляет 0,03%?
5. При разложении карбоната металла(II) массой 21,0 г выделился CO_2 объемом 5,6 дм³ (н.у.). Установите формулу соли.
6. Написать уравнения реакций нейтрализации: в зависимости от соотношения основания и кислоты получить разные типы солей при взаимодействии гидроксида кальция и ортофосфорной кислоты. Указать названия полученных солей.

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

План:

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

Опорные слова и выражения: атом, электрон, протон, нейтрон, радиоактивность, опыты Резерфорда, изотоп, изобар

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 орбиталиям 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

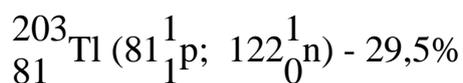
Изотопы - разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе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

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

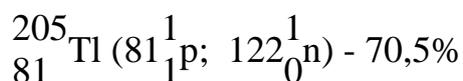
Пример.

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

таллий – 203



таллий - 205



Средняя атомная масса таллия равна:

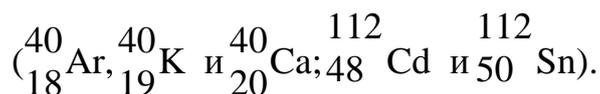
$$A_{\text{ср.}(\text{Tl})} = (0,295 \cdot 203 + 0,705 \cdot 205) / 2 = 204,383$$

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.

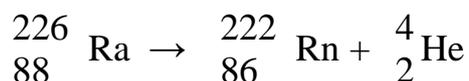
Основные виды радиоактивного распада

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).

$$Z' = Z - 2$$

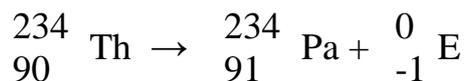
$$A' = A - 4$$

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.



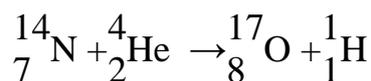
β - распад. Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100'000 - 300'000 км/с. (Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон и электрон.) При β - распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд 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: ${}_{8}^{16}\text{O}$, ${}_{8}^{17}\text{O}$, ${}_{8}^{18}\text{O}$ 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.

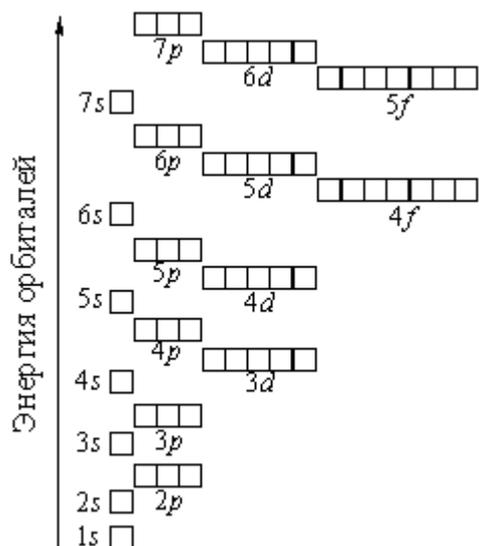
3. Правило Хунда - в пределах подуровня электроны сначала заполняют свободные орбитали (по одному), и лишь после этого образуют электронные пары.

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:

${}_1\text{H } 1s^1$ $1s \uparrow$ (1^+) $1e^-$	${}_2\text{He } 1s^2$ $1s \uparrow\downarrow$ (2^+) $2e^-$		
${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$ $2p$ <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> $2s \uparrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (3^+) $2e^- 1e^-$	${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2$ $2p$ <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (4^+) $2e^- 2e^-$	${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ $2p \uparrow$ <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (5^+) $2e^- 3e^-$	${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ $2p \uparrow \uparrow$ <input type="checkbox"/> $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (6^+) $2e^- 4e^-$
${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ $2p \uparrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (7^+) $2e^- 5e^-$	${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (8^+) $2e^- 6e^-$	${}_9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (9^+) $2e^- 7e^-$	${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ (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 Ca 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...→ ...К 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. 2.2, рис. 2.1). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$\begin{array}{cccccc} l = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ & s & p & d & f & g \dots \end{array}$$

Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.

Таблица 2.2

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, p-орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д. (рис. 2.1).

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s) (рис. 2.1), 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:

$$0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l.$$

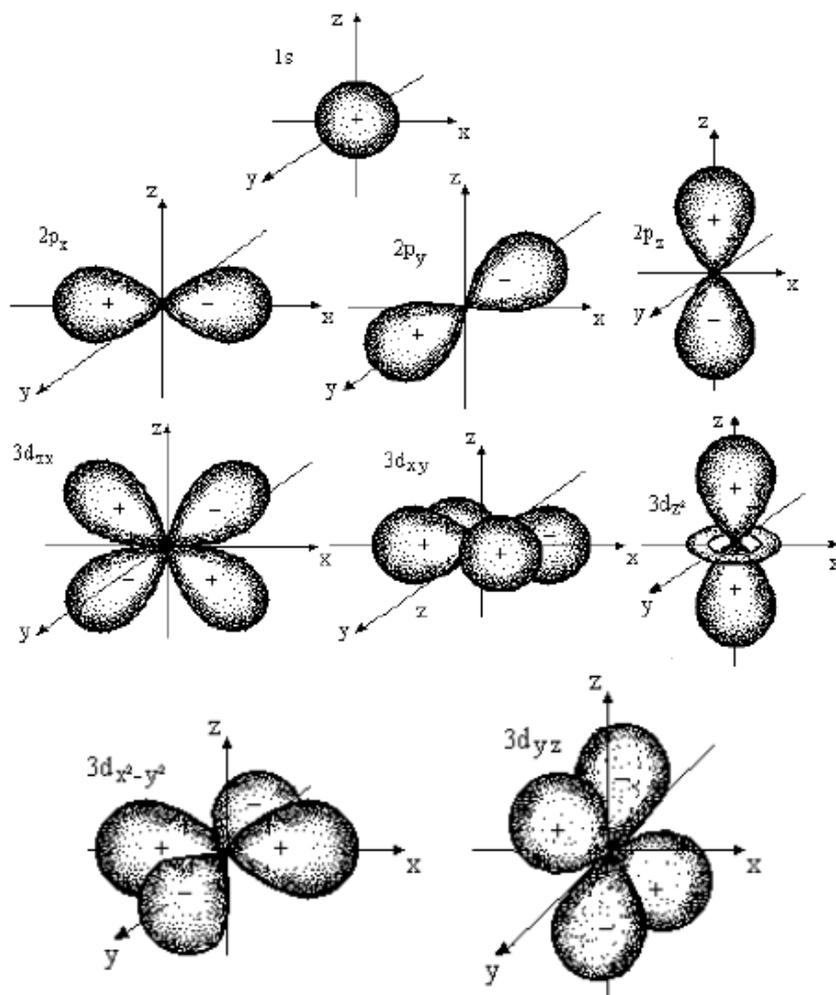


Рис. 2.1. Формы атомных орбиталей

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. 2.3).

Таблица 2.3

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 орбиталам 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. 2.2).

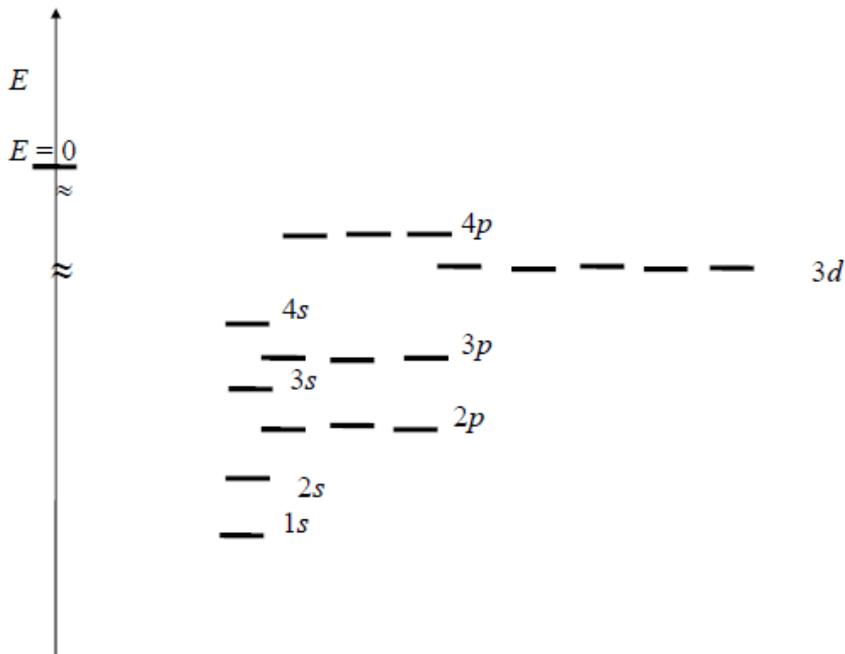


Рис. 2.2. Энергии АО в многоэлектронном атоме

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

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$,
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$.

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 $\boxed{\downarrow\uparrow}$.

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 2.4

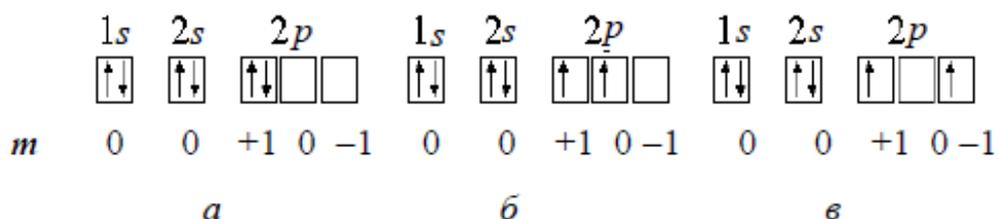
Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням

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

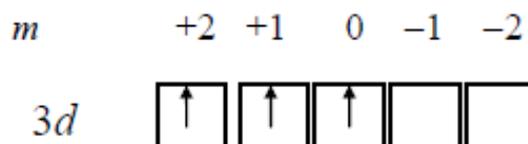


Сумма спинов в варианте a равна нулю. В вариантах b и v сумма спинов равна $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ (два спаренных электрона в сумме всегда дают ноль, поэтому учитываем неспаренные электроны).

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

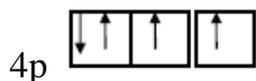
В соответствии с правилом Гунда, таким образом, преимуществом обладает вариант **б** ($|+1 + 0| = 1$), так как в варианте **в** $|+1 - 1| = 0$.

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.

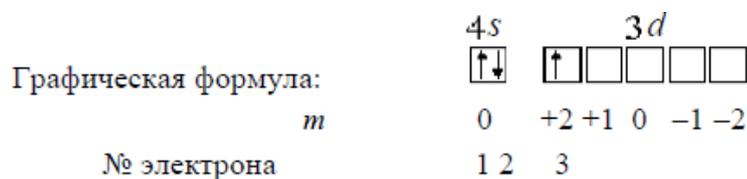
Пример 1. Записать электронную формулу атома элемента с атомным номером 16. Валентные электроны изобразить графически и один из них охарактеризовать квантовыми числами.

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	$1/2$	$1/2$	$1/2$

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. 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, IIIB, VIA, VIIB. Группа IA длиннопериодной таблицы соответствует главной подгруппе первой группы короткопериодной таблицы; группа VIIB - 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?

III- тема. Химическая связь. Строение молекулы. Взаимодействие молекул. Возникновение химической связи. Виды химической связи.

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, ионная связь, ковалентная связь, донорно-акцепторная связь, валентность, степень окисления

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

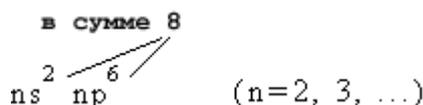
Разновидности химических связей

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 счастлиное 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.

Ковалентная связь. Понятие о полярной ковалентной и ионной связи.

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. 6-1). 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.

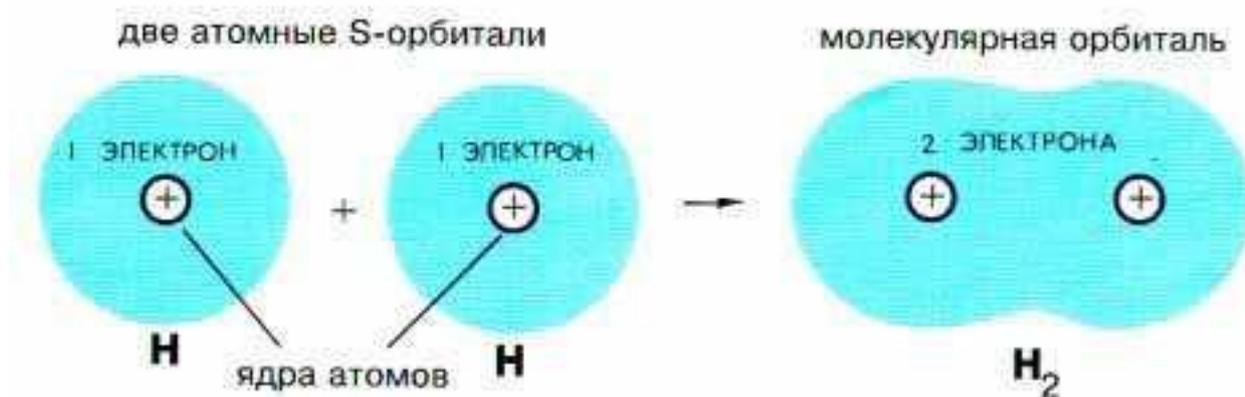


Рис 6-1. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода. Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона "обслуживают" ядра независимо от того, "свое" это ядро или "чужое". Новая электронная оболочка подобна завершённой электронной оболочке инертного газа гелия из двух электронов: $1s^2$.

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* электронную оболочку (рис. 3-1), эта новая оболочка подобна *завершённой* электронной оболочке атома благородного газа гелия ($1s^2$).

Завершённые оболочки, как мы помним, устойчивее незавершённых. 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 ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$; *Ангстрем единица длины, равная десяти миллиардной доле Метр. Ангстрем обозначается буквой \AA . $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$. Применяется главным образом в оптике, атомной и молекулярной физике. Название «А.» дано по имени шведского физика А. Й. Ангстрема, который первый ввёл Ангстрем в употребление в 1868.), как это видно на рис. 6-2.*

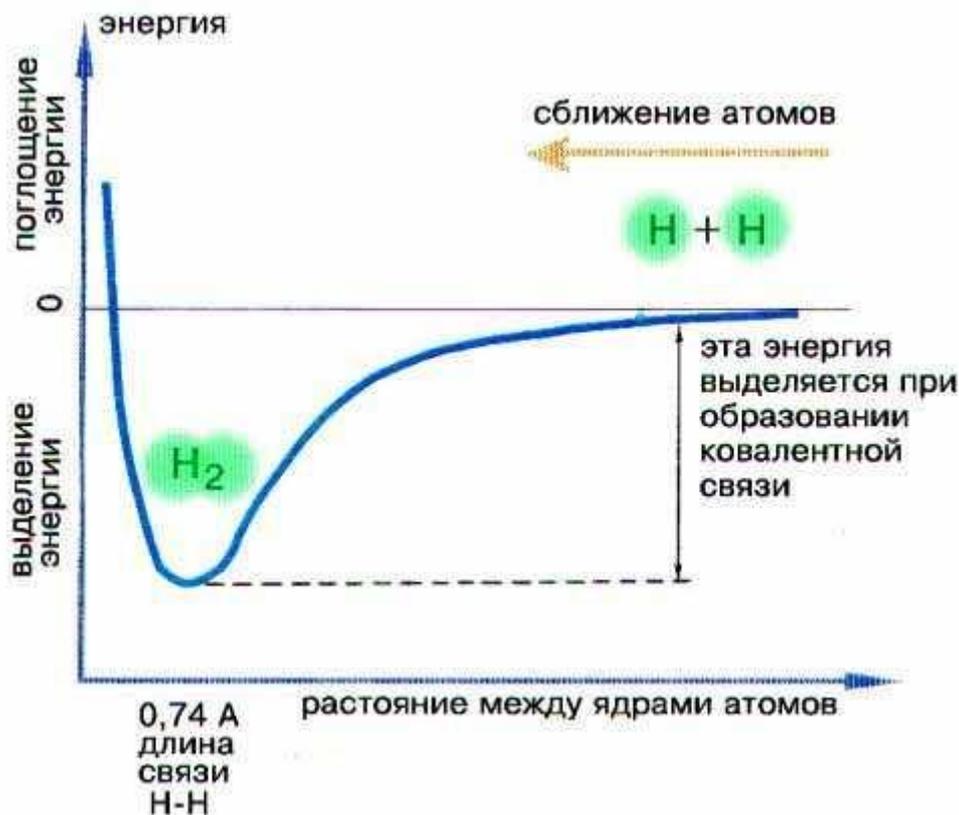


Рис. 6-2. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода.

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*.

Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между ядрами (это показано на рис. 6-3). Именно эту область повышенной электронной плотности между ядрами и называют *ковалентной связью*.

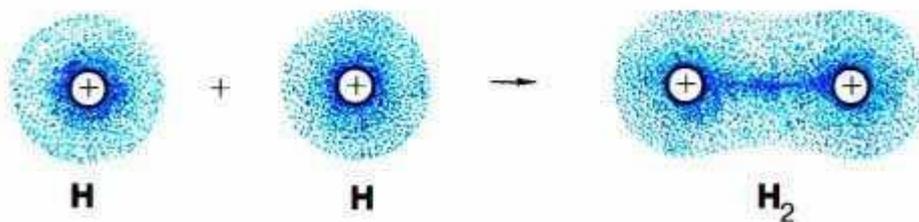
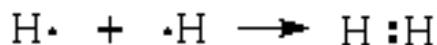


Рис. 6-3. Другой способ изображения атомных и молекулярной орбиталей: густота точек отражает "электронную плотность", то есть вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства около ядер атомов водорода. Видно, что значительная электронная плотность сосредоточена в пространстве между двумя ядрами в молекуле водорода

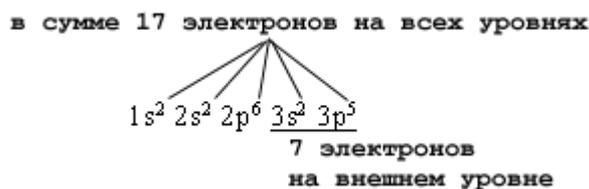
На рисунках 6-1 и 6-3 вы видите очень детальное изображение ковалентной связи. На практике используют более простые способы. Например, американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон. В этом случае образование 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.

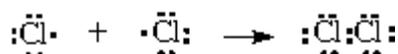
Рассмотрим связывание двух атомов хлора ${}_{17}\text{Cl}$ (заряд ядра $Z = 17$) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных оболочек хлора. Для этого запишем электронную конфигурацию атома хлора так, как мы это делали в предыдущей главе:



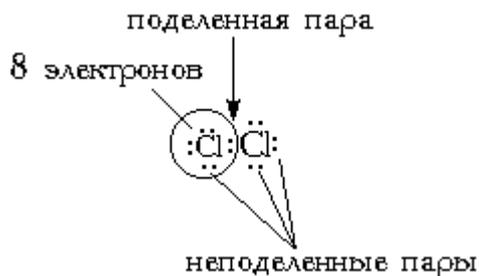
На внешнем электронном уровне хлора содержится $s^2 + p^5 = 7$ электронов. Поскольку электроны нижних уровней не принимают участия в химическом взаимодействии, точками обозначим только электроны *внешнего*, третьего уровня. Эти внешние электроны (7 штук) можно расположить в виде трех электронных пар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

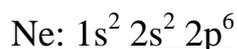
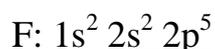
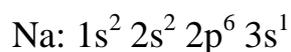
Льюис не только предложил теорию ковалентной связи, но и первым сформулировал правило октета, которым мы уже пользовались в прошлой главе для объяснения устойчивости атомов. Это правило применительно к химическим связям можно сформулировать так:

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

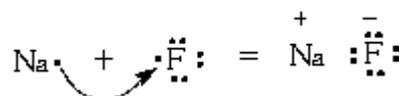
Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели “завершенную” *молекулярную* оболочку, подобную завершенной электронной оболочке *атома* благородного газа гелия ($1s^2$). Атомы хлора в молекуле приобрели *молекулярную* оболочку, похожую на завершенную оболочку *атома* аргона ($3s^2 3p^6$).

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:



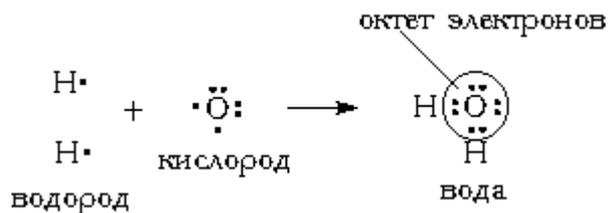
Натрий, отдав фтору свой $3s^1$ -электрон, становится ионом Na^+ и остается с заполненной $2s^2 2p^6$ оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием. Теперь это ион F^- . Разумеется, при 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 $\text{Na}^+:\text{F}^-$ 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.

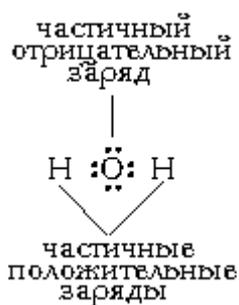
Полярная ковалентная связь занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью. Так же, как и ионная, она может возникнуть только между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной. Это происходит 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:

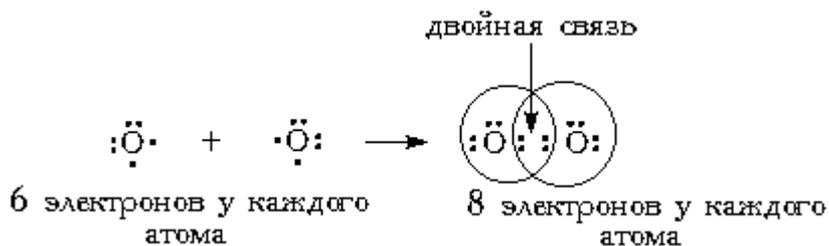


Оказывается, для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Однако природа такова, что акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода (о причинах этого - чуть позже). Поэтому связывающие электронные пары в формуле Льюиса для воды слегка смещены к ядру атома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

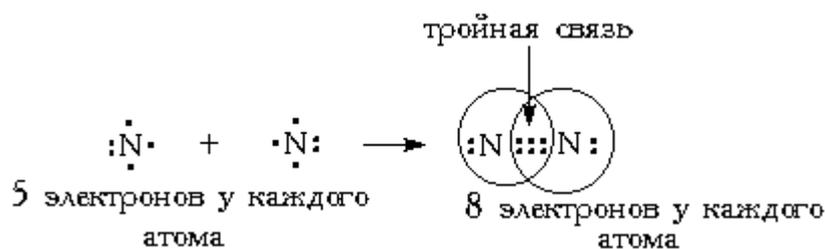


О том, как предсказать акцепторные свойства атомов и где проходит “граница” между полярной ковалентной и ионной связями мы поговорим в параграфе 3.4.

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:

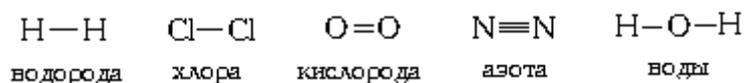


Атомы азота ($2s^2 2p^3$ на последней оболочке) также связываются в двухатомную молекулу, но для организации октета электронов им требуется расположить между собой уже три поделенные пары:



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.

Таблица 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

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. Что называется кратностью связи? Как влияет увеличение кратности связи на ее длину и энергию?
4. Определите ковалентность и степень окисления: а) углерода в молекулах C_2H_6 ; C_2H_5OH ; CH_3COOH ; CH_3Cl ; б) хлора в молекулах $NaCl$, $NaClO_3$, $NaClO_4$, $Ca(ClO)_2$; в) серы в молекулах $Na_2S_2O_3$, Na_2S , Na_2SO_4 .
5. Какая из связей $Ca - H$, $C - Cl$, $Br - Cl$ является наиболее полярной и почему?
6. Объясните почему максимальная ковалентность фосфора может быть равной 5, а у азота такое валентное состояние отсутствует?

IV- тема. Химические состояние веществ. Тепловые эффекты химических реакций. (Термохимия)

План:

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

Опорные слова и выражения: термодинамика, термохимия, энергия, тепловой эффект, энтальпия, энтропия, экзотермическая реакция, эндотермическая реакция

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Определения. Первый закон термодинамики

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:

$$Q = \Delta U + A; A = p\Delta V. \quad (4.1)$$

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 (4.1) 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

$$(U + pV) \equiv H, \quad (4.2)$$

получим функцию H , которая носит название энтальпия процесса.

Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (4.3)$$

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).

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**.

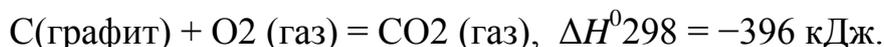
Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются **эндотермическими**.

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.

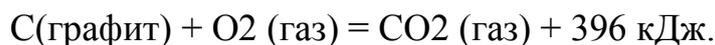
Обычно функции системы определяют при **стандартных условиях**, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура $T = 298,15 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Температуру указывают в виде нижнего индекса (ΔH^0_{298}).

Термохимические уравнения

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.

Особенности термохимических уравнений:

- Тепловой эффект зависит от массы реагирующего вещества, поэтому его обычно рассчитывают на один моль вещества. В связи с этим в термохимических уравнениях можно использовать **дробные коэффициенты**. Например, для случая образования одного моля хлороводорода термохимическое уравнение записывается так:



- Тепловые эффекты зависят от агрегатного состояния реагентов; оно указывается в термохимических уравнениях индексами: ж – жидкое, г – газообразное, т – твердое или к – кристаллическое, р – растворенное.

Например:

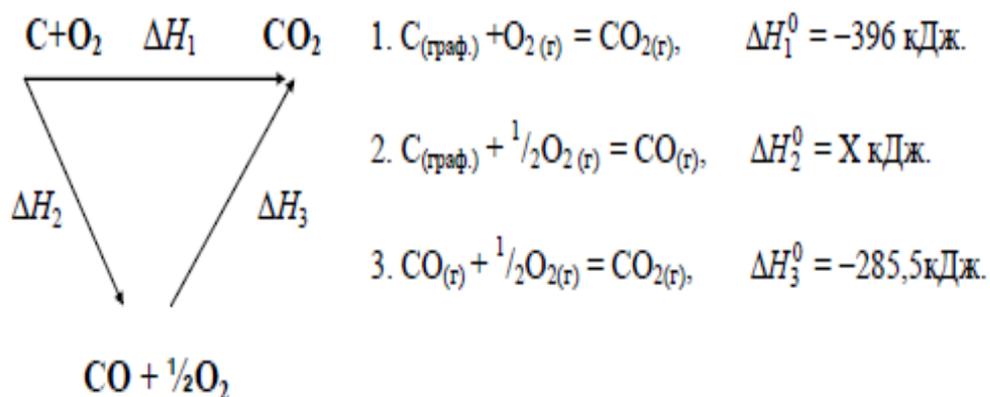


- С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом).

Термохимические уравнения более полно, чем обычные, отражают происходящие при реакции изменения: они показывают не только качественный и количественный состав реагентов и продуктов, но и количественные превращения энергии, которыми данная реакция сопровождается.

Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия

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:



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 CO_2 .

Но теплоту образования CO можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что $\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$. Следовательно,

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж).}$$

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):

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_f^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_f^0_{\text{реагентов}}, \quad (4.4)$$

где n – количество вещества; ΔH_f^0 – стандартная энтальпия (теплота) образования вещества.

Тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества

($\Delta H_{\text{образ}}^0$ или ΔH_f^0 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: $\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$, но $\Delta H_f^0(\text{O}_3) = 142,3$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования определены для многих веществ и проведены в справочниках (см. табл. 4.1).

Согласно выражению (4.4) для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется как

$$\Delta H_{298 \text{ х.р.}}^0 = (c\Delta H_f^0 C + d\Delta H_f^0 E) - (a\Delta H_f^0 A + b\Delta H_f^0 B).$$

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.

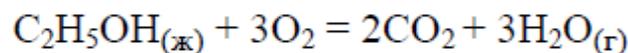
При этом теплота сгорания определяется в предположении полного горания: углерод окисляется до CO_2 , водород – до H_2O , азот – до N_2 .

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется **теплотой сгорания** этого вещества ($\Delta H_{\text{сг.}}^0$). При этом очевидно, что теплоты сгорания O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 принимаются равными нулю.

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль
Al ₂ O ₃ (кр)	-1676,0	50,9	-1582,0	Cr ₂ O ₃ (кр)	-1140,6	281,0	-1059,0
BaO(кр)	-558,1	70,3	-528,4	CuO(кр)	-162,0	42,6	-129,4
BeO(кр)	-598,0	14,1	-581,6	CuCl ₂ (ж)	-227,6	210,9	-244,6
BeCO ₃ (кр)	-982,0	67,3	-944,8	H ₂ O(ж)	-285,8	70,08	-237,3
C(графит)	0	5,7	0	H ₂ O(г)	-241,8	188,7	-228,6
Cl ₂ (г)	0	222,9	0	H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	156,9	-690,3
CaO(кр)	-635,5	39,7	-604,2	HCl(ж)	-166,9	56,5	-131,2
CaH ₂ (кр)	-188,7	42,0	-149,8	HCl(г)	-91,8	186,7	-94,8
CaCO ₃ (кр)	-1206,9	92,9	-1128,8	H ₂ S(г)	-21,0	205,6	-33,8
O ₂ (г)	0	205,0	0	H ₂	0	130,5	0
Ca(OH) ₂	-986,6	76,1	-896,8	NH ₃ (г)	-46,2	192,5	-16,7
CH ₄	-74,9	186,2	-50,8	NO	90,3	210,6	86,6
C ₂ H ₄	52,3	219,4	68,1	NO ₂	33,0	240,5	51,5
C ₂ H ₆	-89,7	229,5	-32,9	NH ₄ Cl(кр)	-314,2	94,5	-203,2
C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7	P ₂ O ₅ (кр)	-1492	114,5	-1348,8
C ₂ H ₂	226,8	200,8	209,2	SO ₃ (ж)	-439,0	122,1	-368,1
C ₃ H ₈ (г)	-103,85	269,9	-	Fe	0	27,2	0
CH ₃ OH(ж)	-	126,8	-	FeO(кр)	-264,8	60,7	-244,3
C ₂ H ₅ OH(г)	-235,3	-	-	Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,1	146,2	-1014,2
CO	-110,5	197,5	-137,1	Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,2	89,9	-740,3
CO ₂	-393,5	213,6	-394,3	Ti(кр)	0	30,6	0
CS ₂ (г)	115,3	-	-	TiO ₂ (кр)	-943,9	50,3	-888,6

Например, теплоту сгорания этанола



можно рассчитать по уравнению (4.4)

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \Delta H_{cr}^0(C_2H_5OH) = 2\Delta H_{f,(CO_2)}^0 + 3\Delta H_{f,(H_2O)}^0 - \Delta H_{f,(C_2H_5OH)}^0.$$

Подставляя данные из табл. 4.1, получаем стандартную теплоту сгорания этанола

$$\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-393,5) + 3(241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ кДж/моль.}$$

Значения теплот сгорания приведены в справочниках.

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции дегидратации этанола, если $\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -1422,8$; $\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0$; $\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1234,7$ (кДж/моль).

Решение. Запишем реакцию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Согласно второму следствию определяем тепловой эффект реакции по теплотам сгорания, которые приведены в справочнике:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ к.р}}^0 &= \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -1234,7 + 1422,8 = 188,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В технике для характеристики тепловых качеств отдельных видов топлива обычно используют их **теплотворную способность**.

Теплотворной способностью топлива называется тепловой эффект, который соответствует сгоранию единицы массы (1 кг) для твердых и жидких видов топлива или единицы объема (1 м³) для газообразного топлива (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Теплотворная способность и состав некоторых распространенных видов топлива

Топливо	Содержание, %			Теплотворная способность, кДж/г
	углерод	водород	кислород	
Антрацит	82	1	2	31
Бензин	85	15	0	48
Водород	0	100	0	141
Древесный уголь	100	–	–	34
Природный газ	70	23	–	49
Сырая нефть	85	12	–	45

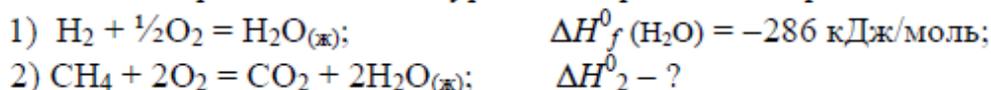
Водород является наиболее эффективным химическим энергоносителем для энергетики, транспорта и технологии будущего, поскольку имеет очень высокую теплотворную способность (табл. 4.2), его относительно легко транспортировать, а при его сгорании образуется только вода, т. е. он является «чистым» горючим, не вызывает загрязнения воздуха. Однако его широкому использованию в качестве источника энергии мешает слишком малое содержание водорода в природе в свободном состоянии. Большую часть водорода получают разложением воды или углеводородов. Но такое разложение требует большого расхода энергии, причем на практике (из-за

тепловых потерь на получение водорода) приходится затратить больше энергии, чем ее потом можно будет получить. В перспективе, если удастся создать большие и дешевые источники энергии (например, в результате развития техники получения ядерной или солнечной энергии), часть ее будет использоваться на получение водорода.

С помощью закона Гесса и его следствий можно определять многие величины, в том числе не определяемые экспериментально, если соответствующую неизвестной величине реакцию можно получить, складывая другие реакции с известными характеристиками.

Пример 2. Исходя из теплоты сгорания CH_4 ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -890 \text{ кДж/моль}$) и H_2 ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -286 \text{ кДж/моль}$), вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 % водорода и 40 % метана.

Решение. Запишем термохимические уравнения реакций сгорания:



$$\Delta H_f^0 = H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) = -393 - 2 \cdot 286 + 75 = -890 \text{ кДж/моль.}$$

1 м³ газа содержит 600 л H_2 и 400 л CH_4 , что составляет $\frac{600}{22,4}$ моль H_2 и $\frac{400}{22,4}$ моль CH_4 . Теплотворная способность газа составит

$$286 \cdot \frac{600}{22,4} + 890 \cdot \frac{400}{22,4} = 23550 \text{ кДж/м}^3.$$

Пример 3. Используя данные табл. 4.1, рассчитать тепловой эффект реакции сгорания этилена: $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Из табл. 4.1 выписываем значения энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (в кДж/моль):

$$\Delta H_f^0 \text{CO}_2 = -393,5; \quad \Delta H_f^0 \text{C}_2\text{H}_4 = 52,3; \quad \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} = -241,8.$$

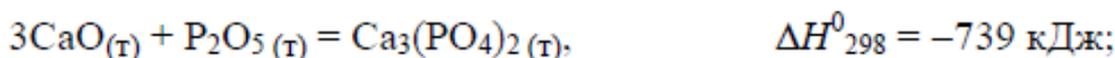
Напомним, что энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Согласно следствию из закона Гесса (4.4)

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ к.р}}^0 &= \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_f^0 \text{прод} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_f^0 \text{исх} = \\ &= 2\Delta H_f^0 \text{CO}_2 + 2\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^0 \text{C}_2\text{H}_4 = \\ &= 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-241,8) - 52,3 = -1322,9 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

АКТИВ
Чтобы
парам

Пример 4. Исходя из теплового эффекта реакции



определить энтальпию образования ортофосфата кальция.

Решение. По следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{298 \text{ к.р}} = \Delta H^0_f \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - (3\Delta H^0_f \text{CaO} + \Delta H^0_f \text{P}_2\text{O}_5).$$

Из табл. 4.1 $\Delta H^0_f(\text{CaO}) = -635,5$; $\Delta H^0_f(\text{P}_2\text{O}_5) = -1492$ (кДж/моль);

$$\Delta H^0_f \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = -739 + 3 \cdot (-635,5) - 1492 = -4137,5 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. $\Delta H^0_f(\text{HCl}) = -91,8$ кДж/моль, это значит, что при образовании одного моля HCl из простых веществ выделяется 91,8 кДж тепла, что соответствует термохимическому уравнению

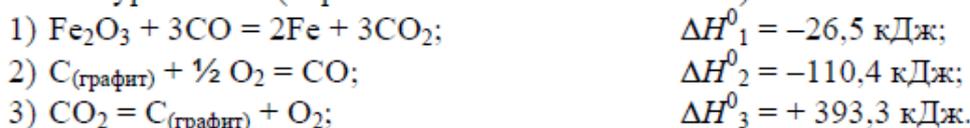


Из уравнения видно, что для получения одного моля HCl расходуется 0,5 моля H_2 , т. е. $0,5 \cdot 22,4 \text{ л} = 11,2 \text{ л}$. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{rcl} 11,2 \text{ л} & - & 91,8 \text{ кДж} \\ 5,6 \text{ л} & - & X \end{array} \quad X = 45,19 \text{ кДж}.$$

Ответ: выделится 45,19 кДж тепла.

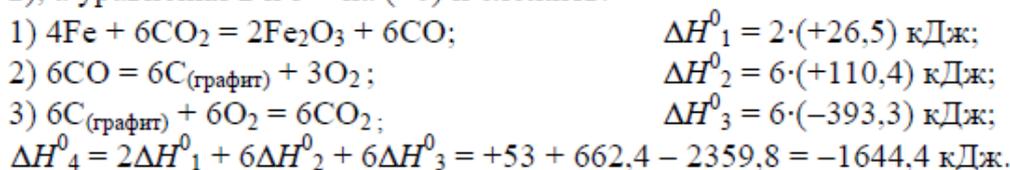
Пример 7. Определить энтальпию образования оксида железа (III), исходя из трех термохимических уравнений (справочником не пользоваться):



Решение: Запишем уравнение, тепловой эффект которого нужно определить:



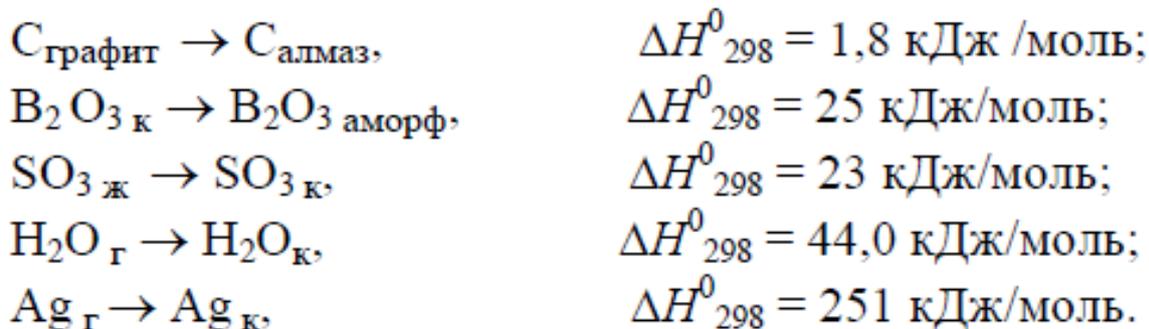
Чтобы из первых трех уравнений получить четвертое, надо уравнение 1 умножить на (-2), а уравнения 2 и 3 – на (-6) и сложить:



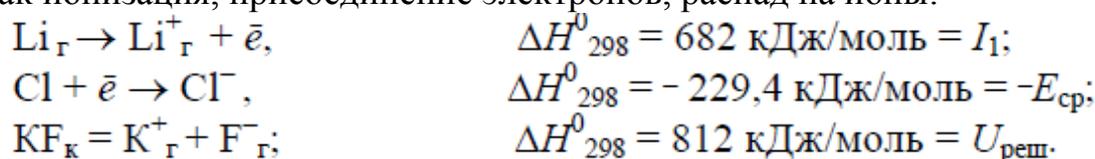
Отсюда $\Delta H^0_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2$ кДж/моль.

Тепловые эффекты некоторых превращений

Некоторые фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:

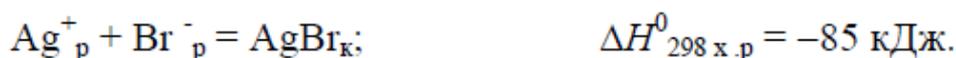


Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода: наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими), а наибольшие – для испарения (разрыв связей). Для химических реакций вообще возможны самые разнообразные величины ΔH : 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:



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 $Ag^+_{\text{р}}, Br^-_{\text{р}}, H^+_{\text{р}}, OH^-_{\text{р}}$ и т. д. В этих расчетах для реакций в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования $H^+_{\text{р}}$, т. е. $\Delta H^0_f (H^+_{\text{р}}) = 0$. Энтальпию образования других ионов определяют 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 · 10¹⁹ молекул (н. у.).

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

$$S = R \cdot \ln W \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}) \text{ – уравнение Больцмана,}$$

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_{298}^0 и называют стандартной энтропией. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в табл. 4.1.

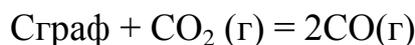
В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии (ΔS), но и абсолютное значение энтропии (S).

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:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S_{\text{реагентов}}^0 \quad (4.5.)$$

Например, для реакции



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

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

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую – жидкие и твердые вещества (см. табл. 4.1). 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	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{Br}_{2(\text{г})}$	$\text{I}_{2(\text{к})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$
$S^0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	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
$S^0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	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	$\text{NaCl}_{\text{г}}$	$\text{NaCl}_{\text{р}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{р}}$
S_{298}^0	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 ($\Delta S > 0$).**

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. 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.
2. 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 м³(н.у.)?
3. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 7/2\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Вычислите тепловой эффект этой реакции.
4. Газообразный этиловый спирт можно получить при взаимодействии этилена и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект.

V- тема. Химическая кинетика. Скорость химических реакций.

Химическое равновесие

План:

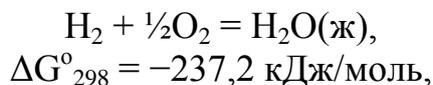
1. Скорость химических реакций и влияющие на неё факторы
2. Катализаторы, каталитические процессы
3. Гомогенный и гетерогенный катализ

Опорные слова и выражения: скорость химических реакций, закон действующих масс, закон Вант-Гоффа, катализатор, гомогенный катализ, гетерогенный катализ

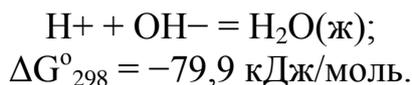
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1. Основные понятия и представления

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



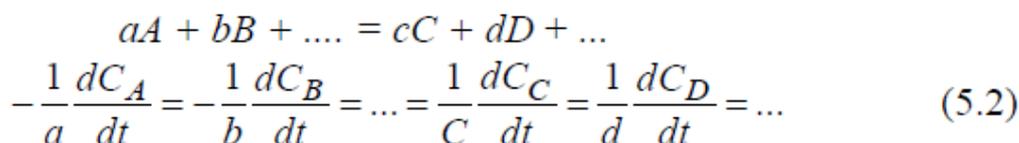
Однако первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает мгновенно.

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

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

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \text{ моль/л}\cdot\text{с} \text{ или } 1/\text{см}^3\cdot\text{с}. \quad (5.1)$$

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. 5.1 показана схематично КПЭ для реакции **реагент** \rightarrow **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

$$\bar{E}_a - \bar{E}_a = \Delta H_{\text{а реакции}} \cdot \quad (5.3)$$

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. 5.1, 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).

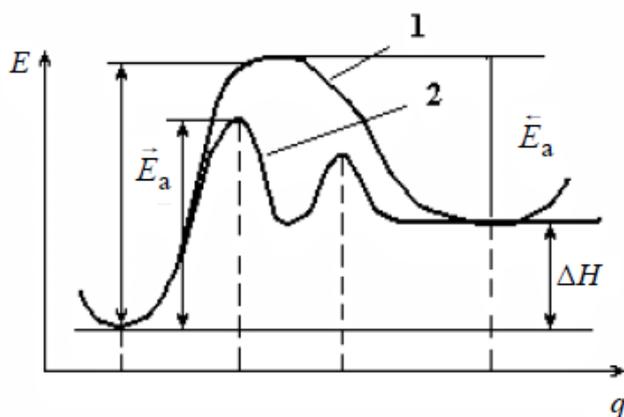
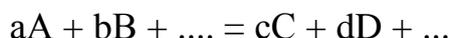


Рис. 5.1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, давление, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, и др.

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



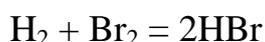
$$V = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot \quad (5.4)$$

(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 B) и при этом сразу образуются конечные продукты C , D и т. д. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от $[A]$ и $[B]$, но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнении реакции не совпадают с a и b (они меньше их). В этом случае кинетическое уравнение записывается:

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b. \quad (5.5)$$

В других случаях имеют место более сложные уравнения. Например, для сложной (цепной) реакции



$$V = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (5.6)$$

Уравнения типа (5.4) – (5.6) называются *кинетическими уравнениями химических реакций*.

Коэффициенты a и b в уравнении (5.4) носят название «**молекулярность**» реакции по веществу A и B 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 α и β в уравнении (5.5) носят название «**частный порядок**» реакции по веществу A и B соответственно, а сумма $(\alpha + \beta)$ – 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 , $[A]$, $[B]$, ..., α , β , ...):

$$k = \frac{V}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots} \quad (5.7)$$

Как видно из этого выражения, размерность k зависит от порядка реакции:

для реакции **первого порядка** ($\alpha + \beta + \dots = 1$) – 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 (5.5), как и в ЗДМ, 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:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T-T_0}{10}}, \quad (5.8)$$

где $T > T_0$, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Однако это уравнение теоретически не обосновано; экспериментальные данные лучше описываются экспоненциальной функцией (уравнение Аррениуса)

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.9)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T ; E_a – энергия активации химической реакции (кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение Аррениуса обычно записывают для константы скорости:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.10)$$

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. 5.1. Так как соударения происходят с частотой, зависящей от температуры по экспоненциальному закону, то и получаются формулы (5.9) и (5.10). Тогда предэкспоненциальные множители A и k_0 представляют некоторую

характеристику полного числа столкновений, а член $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – долю результативных столкновений.

Анализ экспериментальных данных проводят, пользуясь логарифмической формой уравнений (5.9) и (5.10):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (5.11)$$

График строят в так называемых **аррениусовских координатах** $\left(\ln k - \frac{1}{T(k)}\right)$, см. рис. 5.2; из графика находят k_0 и E_a .

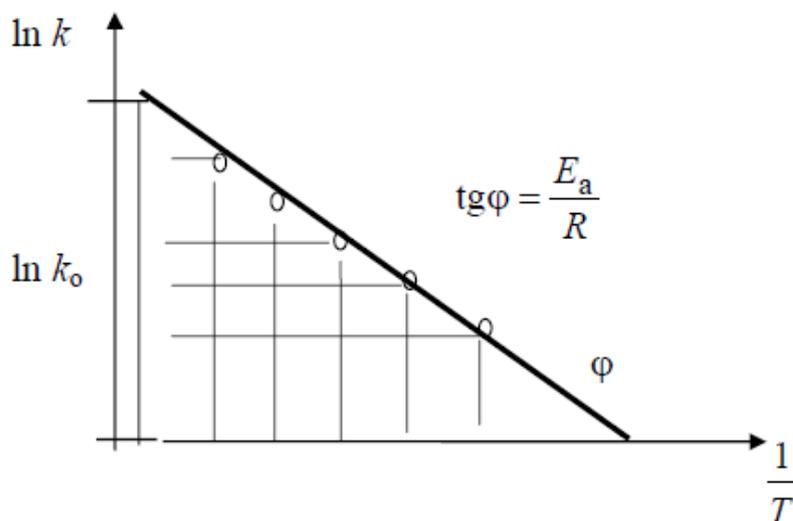


Рис. 5.2. Аренниусовская зависимость для константы скорости (точки – экспериментальные данные)

При наличии экспериментальных данных для двух температур k_0 и E_a легко теоретически найти:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2};$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (5.12)$$

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.

Пример 1. Сложная необратимая реакция $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ является реакцией первого порядка. Как изменится ее скорость при увеличении давления в 5 раз?

Решение. Кинетическое уравнение этой реакции в общем виде – $V = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$. Так как реакция сложная, то возможно, что $\alpha \neq 2$. По условию порядок реакции $\alpha = 1$. Для газовых реакций роль концентрации выполняет давление. Поэтому $V = kP$, и если $P_1 = 5P$, то $V_1/V = 5$, т. е. скорость возрастает в пять раз.

Пример 2. Для реакции $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ при 660 К измерена скорость при различных концентрациях NO и H_2 :

NO, моль/л ⁻¹	0,01	0,01	0,03
H ₂ , моль/л ⁻¹	0,01	0,02	0,02
V, моль л ⁻¹ с ⁻¹	2,5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	45·10 ⁻³

Найти константу скорости, порядки по реагентам и записать кинетическое уравнение.

Решение. Кинетическое уравнение для скорости этой реакции в общем виде

$$V = k[\text{NO}]^\alpha[\text{H}_2]^\beta.$$

Данные таблицы позволяют найти порядки реакции по NO (α) и H₂ (β) методом понижения порядка реакции, т. е. анализируя опыты, в которых один из реагентов имеет неизменную концентрацию. Так, [NO] = 0,01 в первом и втором столбцах, при этом [H₂] изменяется:

$$\begin{aligned} V_1 &= k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,01^\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}; & V_2 &= k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta = 5 \cdot 10^{-3}; \\ \frac{V_2}{V_1} &= \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 2 = 2^\beta, & \beta &= 1 \text{ (частный порядок по H}_2\text{)}. \end{aligned}$$

Для второго и третьего столбцов, наоборот, [H₂] одинакова, а [NO] – различны, поэтому

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{k \cdot 0,03^\alpha \cdot 0,02^\beta}{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta} = 3^\alpha; \quad \frac{45 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 9 = 3^\alpha; \quad \alpha = 2 \text{ (частный порядок по NO)}.$$

Так как α и β совпадают со стехиометрическими коэффициентами, то реакция может быть простой. Константа скорости может быть найдена по данным каждого столбца:

$$k = \frac{V}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,01} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,02} = \frac{45 \cdot 10^{-3}}{0,03^2 \cdot 0,02} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-2} \text{ л}^2 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, кинетическое уравнение $V = 2,5 \cdot 10^3 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$.

Суммарный (общий) порядок этой реакции ($\alpha + \beta$) равен 3.

Пример 3. Скорость реакции $A + 3B = AB_3$ определяется кинетическим уравнением $V = k[A] \cdot [B]$. Определите общий порядок реакции. Какая это реакция – простая или сложная? Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентраций в 3 раза?

Решение. Порядок реакции определяется суммой показателей степеней реагентов в кинетическом уравнении. Для данной реакции общий порядок равен двум (1 + 1).

Если бы данная реакция была простой, то по закону действующих масс $V = k[A]^1 \cdot [B]^3$ и общий порядок был бы равен (1 + 3) = 4, т. е. показатели степеней в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, следовательно, реакция сложная и проходит в несколько стадий.

При увеличении концентраций реагентов в 3 раза $V_1 = k \cdot 3[A] \cdot 3[B] = 3^2 V$, т. е. скорость увеличится в $3^2 = 9$ раз.

Пример 4. Определить энергию активации реакции и ее температурный коэффициент, если при 398 и 600 °C константы скорости равны соответственно $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $6,25 \cdot 10^{-1}$.

Решение. E_a по двум значениям может быть рассчитана по формуле (5.12):

Температурный коэффициент находим из выражения (5.8), так как $V \propto k$:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma \frac{\Delta T}{10} = \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = \gamma^{20,2}; \quad 2,98 \cdot 10^3 = \gamma^{20,2};$$

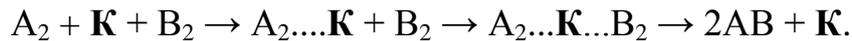
$$\lg 2,98 \cdot 10^3 = 20,2 \cdot \lg \gamma; \quad \frac{3,47}{20,2} = 0,17 = \lg \gamma; \quad \gamma = 10^{0,17} = 1,49.$$

Катализ

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 $A_2 + B_2 = 2AB$

участие катализатора **К** можно выразить уравнением



Эти уравнения можно представить кривыми потенциальной энергии (рис. 5.3). Из рисунка видно, что:

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);

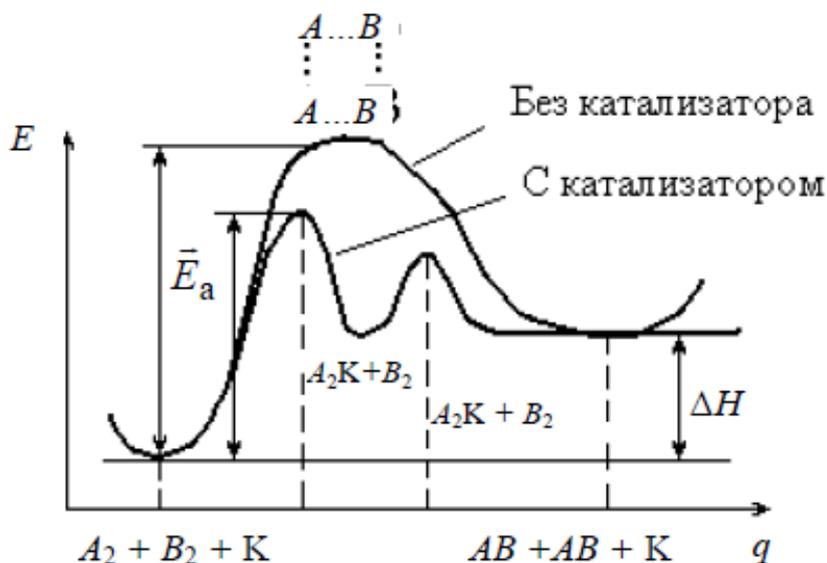


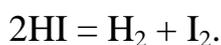
Рис. 5.3. Энергетическая схема хода реакции с катализатором и без катализатора

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 (5.10)) 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	$\frac{V_k}{V}$ (500К)
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 .

Пример 5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С, а предэкспоненциальный множитель в присутствии катализатора уменьшается в 10 раз.

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а в присутствии катализатора – через E_a^1 ; соответствующие константы скоростей реакций обозначим через k и k^1 . Используя уравнение Аррениуса (5.9) (см. разд. 5.3) и принимая $k_0^1/k_0 = 1/10$, находим

$$\frac{k^1}{k} = 0,1 \frac{e^{-E_a^1/RT}}{e^{-E_a/RT}} = 0,1 e^{(E_a - E_a^1)/RT}$$

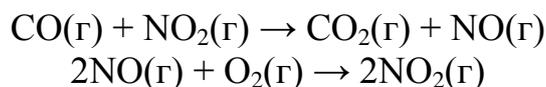
$$\text{Отсюда } \ln \frac{k^1}{k} = 2,3 \lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_a - E_a^1}{RT};$$

$$\lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_a - E_a^1}{2,3 \cdot RT} = \frac{(75,24 - 50,14)}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} - 1 = 4,40 - 1 = 3,4.$$

$$\text{Окончательно находим, что } \frac{k^1}{k} = 2,5 \cdot 10^3.$$

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).

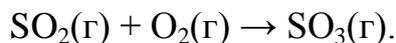
Примером гомогенного катализа может быть окисление CO до CO₂ кислородом в присутствии NO₂ (катализатор). Механизм катализа можно изобразить следующими реакциями:



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 SO₃ из SO₂ в присутствии Pt или V₂O₅:



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.).

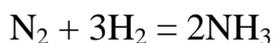
В кислотно-основном катализе роль катализатора выполняют H^+ , OH^- и другие подобные частицы – носители кислотности и основности.

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; честь разработки катализатора на основе оксида ванадия принадлежит Российскому учёному Г. К. Борескову.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на 30° , а температурный коэффициент равен 3?

2. 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.
3. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?
4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость возрастает в 27 раз?

Приложение

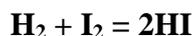
Скорость химической реакции.

Химические реакции протекают с разными скоростями. Из известных на сегодняшний день реакций самая быстрая протекает в 10^{40} раз быстрее, чем самая медленная. Превращение графита в алмаз в недрах Земли - очень медленная реакция. А взрыв смеси кислорода с водородом происходит практически мгновенно.

Как сравнить скорости реакций количественно?

Скорость - это изменение некоторой величины во времени.

Рассмотрим реакцию:

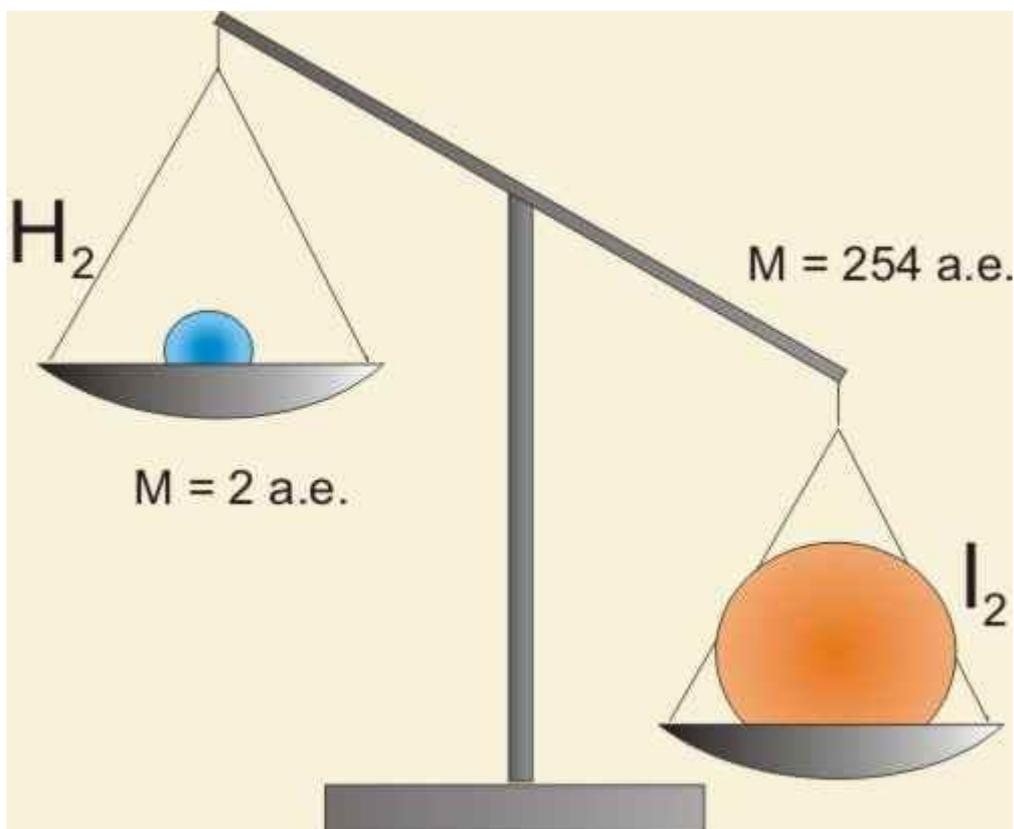


Попробуем определить скорость этой реакции по расходу реагентов в единицу времени. Например, так:

$$v(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/\Delta t, \quad v(\text{I}_2) = m(\text{I}_2)/\Delta t$$

где v - скорость реакции, m - убыль массы соответствующего реагента, Δt - отрезок времени.

Но $v(\text{H}_2)$ не равно $v(\text{I}_2)$. Ведь массы водорода и иода, прореагировавших в единицу времени, не равны.



Реакция идет в мольном соотношении 1:1, а не в массовом! Попробуем по-другому:

$$v(\text{H}_2) = v(\text{H}_2)/\Delta t, \quad v(\text{I}_2) = v(\text{I}_2)/\Delta t$$

взяв вместо масс количества веществ.

$$v(\text{H}_2) = v(\text{I}_2)$$

Но если в первом случае мы возьмем убывль числа молей в единицу времени в 1 мл смеси, а во втором - в 1 л смеси, то скорости снова не будут равны! Они зависят от объема. Если проводить одну и ту же реакцию в маленькой пробирке и в большой бочке, то в пробирке прореагирует меньшее количество вещества - просто потому, что там меньше реагента.

А если привести эти выражения к единице объема?

$$v(\text{H}_2) = v(\text{H}_2)/V\Delta t = \Delta c(\text{H}_2)/\Delta t, \quad v(\text{I}_2) = v(\text{I}_2)/V\Delta t = \Delta c(\text{I}_2)/\Delta t$$

где Δc изменения молярных концентраций соответствующих веществ. Тогда $v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = v$ данной реакции!

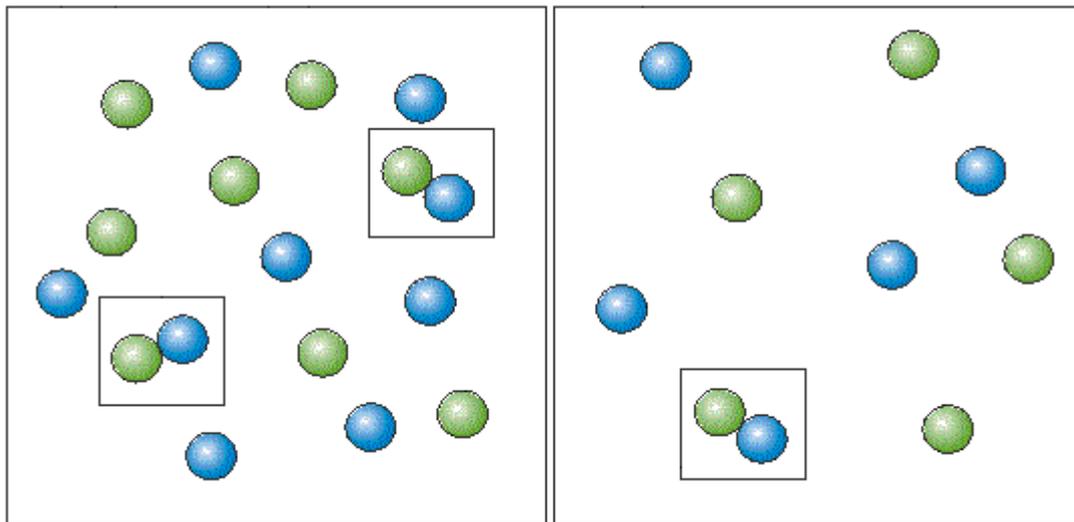
Таким образом, конечное определение будет:

Скорость химической реакции - это изменение молярной концентрации одного из участвующих в реакции веществ в единицу времени:

$$v = \Delta c/\Delta t \text{ [моль/литр}\cdot\text{сек]}$$

Влияние концентраций веществ на скорость химической реакции

Чтобы вещества прореагировали, необходимо, чтобы их молекулы столкнулись. Вероятность столкновения двух людей на оживленной улице гораздо выше, чем на пустынной. Так и с молекулами. Очевидно, что вероятность столкновения молекул на рисунке слева выше, чем справа. Она прямо пропорциональна количеству молекул реагентов в единице объема, т.е. молярным концентрациям реагентов. Это можно продемонстрировать с помощью модели.



В середине XIX в. (1865 г. - Н.Н.Бекетов, 1867 г. - К.Гульдберг, П.Вааге) был сформулирован основной постулат химической кинетики, называемый также **законом действующих масс**:

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в некоторые степени:

$$v = k[A]^n[B]^m, \text{ для реакции } aA + bB = \dots$$

Числа n , m в выражении закона действующих масс называются **порядками реакции** по соответствующим веществам. Это экспериментально определяемые величины. Сумма показателей степеней n , m называется **общим порядком реакции**.

Обратите внимание, что степени при концентрациях A и B в общем случае **не равны стехиометрическим коэффициентам** в реакции! Они становятся численно равными только в том случае, если реакция протекает именно так, как записывается (такие реакции называются **простыми** или **элементарными** и достаточно редки). В большинстве случаев уравнение реакции отражает лишь суммарный результат химического процесса, а не его механизм.

Влияние давления на скорость химической реакции

Давление сильно влияет на скорость реакций с участием газов, потому что оно непосредственно определяет их концентрации.

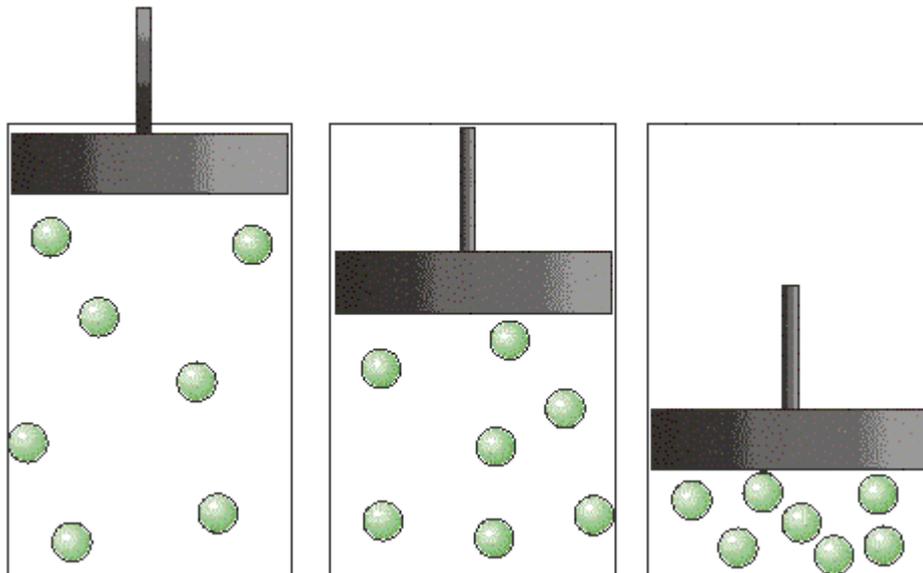
В уравнении Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT$$

перенесем V в правую часть, а RT - в левую и учтем, что $\nu/V = c$:

$$p/RT = c$$

Давление и молярная концентрация газа связаны прямо пропорционально. Поэтому в закон действующих масс мы можем подставлять вместо концентрации p/RT .



Необычно зависит от давления скорость разветвленных цепных реакций. Влияние поверхности соприкосновения реагентов на скорость химической реакции

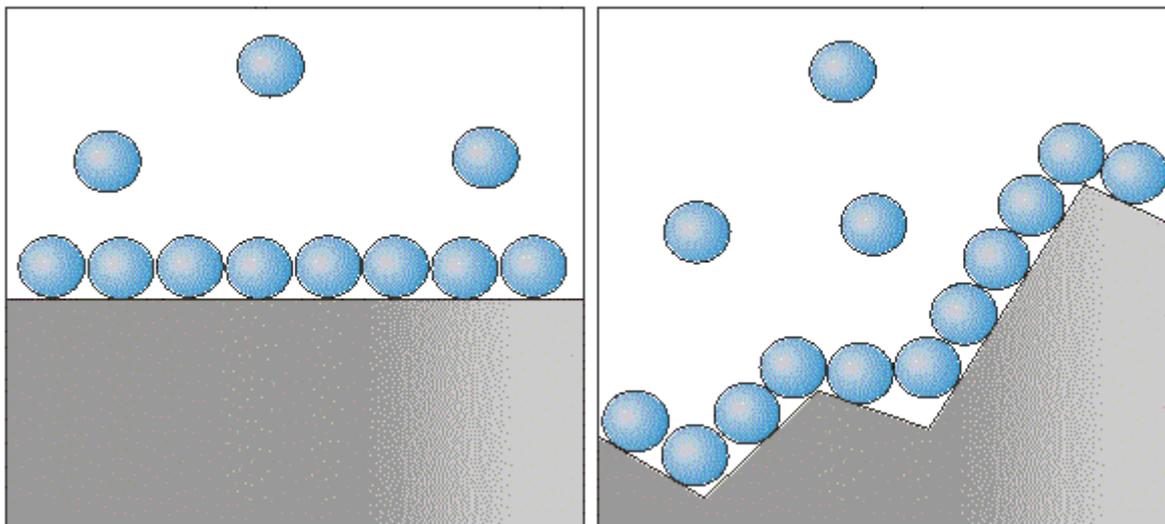
Пока что для простоты рассматривались гомогенные реакции, т.е. реакции, которые протекают в однородной среде, например, в смеси газов или в растворе. Но существует множество гетерогенных процессов, идущих на поверхности соприкосновения:

- твердого вещества и газа: $S + O_2 = SO_2$,
- твердого вещества и жидкости: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$,
- двух несмешивающихся жидкостей: $C_3H_7Br + KCN (водн.) = C_3H_7CN + KBr(водн.)$

Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагентов.

Но в этом определении есть нюансы.

*Твердые вещества, участвующие в гетерогенной реакции, для увеличения скорости взаимодействия измельчают, чтобы увеличить площадь поверхности частиц. Например, уголь для приготовления пороха растирают в порошок. Жидкость для реакции с газом распыляют в мельчайшие капельки: так, дизельное топливо (смесь углеводородов) впрыскивают в камеру, где оно встречается с воздухом, через специальное устройство, обеспечивающее распыление.



Влияние природы реагентов на скорость химической реакции

Константа скорости реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Калий быстрее взаимодействует с водой, чем натрий, а литий - еще медленнее натрия. Водород реагирует с кислородом очень быстро (часто со взрывом), а азот с кислородом - крайне медленно и лишь в жестких условиях (электрический разряд, высокие температуры)

Влияние температуры на скорость химической реакции

Влияние температуры на количество столкновений молекул может быть показано с помощью модели. В первом приближении влияние температуры на скорость реакций определяется правилом **Вант-Гоффа** (сформулировано Я. Х. Вант-Гоффом (*Вант-Гофф (van't Hoff) Якоб Хендрик (30.8.1852, Роттердам, — 1.3.1911, Берлин), голландский химик, один из основателей современной физической химии и стереохимии.*) на основании экспериментального изучения множества реакций):

В интервале температур от 0°C до 100°C при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где γ - температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4.

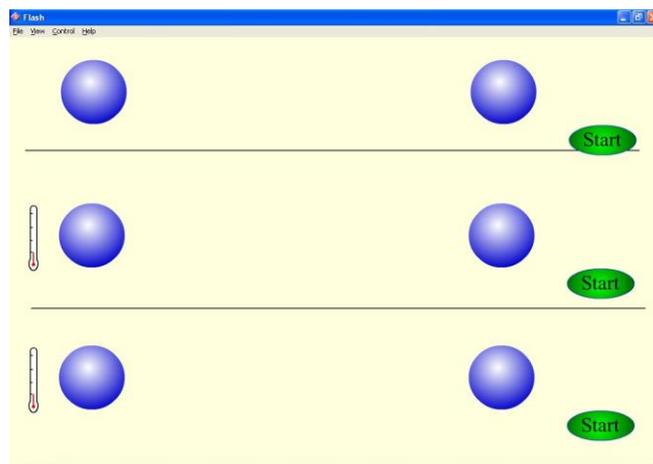
Хотите узнать, почему правило Вант-Гоффа - лишь первое приближение к истине?

Объяснение зависимости скорости реакции от температуры было дано **С.Аррениусом**(*Аррениус (Arrhenius) Сванте Август (19.2.1859, имение Вейк, близ Упсалы, — 2.10.1927, Стокгольм), шведский физико-химик*). **К реакции приводит не каждое столкновение молекул реагентов, а только наиболее сильные столкновения.** Лишь молекулы, обладающие избытком кинетической энергии, способны к химической реакции.

С.Аррениус рассчитал долю активных (т.е. приводящих к реакции) соударений реагирующих частиц, зависящую от температуры: $\alpha = \exp(-E/RT)$. и вывел уравнение Аррениуса для константы скорости реакции:

$$k = k_0 e^{-E_d/RT}$$

где k_0 и E_d зависят от природы реагентов. E_d - это энергия, которую надо придать молекулам, чтобы они вступили во взаимодействие, называемая энергией активации



Катализ и ингибирование

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.

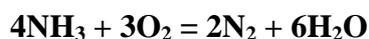
75% химической промышленности использует каталитические процессы. Среди них - как крупнотоннажные производства: синтез аммиака и его окисление, производство серной кислоты, так и тонкие многостадийные синтезы, например, лекарственных средств.

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.

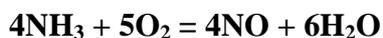
Схема действия фермента

Действие катализаторов основано на том, что они *уменьшают энергию активации реакции*. [Хотите узнать об этом подробнее?](#)

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).

Ингибиторы, наоборот, *увеличивают энергию активации реакции*. В пищевой промышленности широко используются ингибиторы, предотвращающие гидролиз жиров, реакции окисления и брожения.

Особый случай катализа - *аутокатализ*, или *ускорение реакции одним из ее продуктов*. При этом скорость реакции не уменьшается по мере расходования реагентов, а растет. Так, реакция



ускоряется по мере накопления ионов Mn^{2+} , образующихся при восстановлении перманганата.

Химическое равновесие

План:

1. Обратимые и необратимые реакции
2. Химическое равновесие. Константа химического равновесия
3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

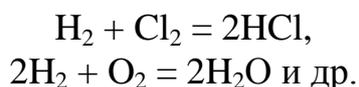
Опорные слова и выражения: обратимые реакции, необратимые реакции, химическое равновесие, константа равновесия, принцип Ле-Шателье, смещение равновесия

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.

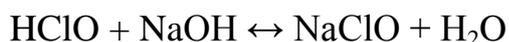
Необратимые и обратимые реакции. Если слить растворы кислоты и щелочи, образуется соль и вода, например,



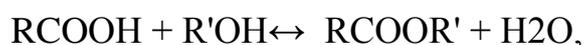
и если вещества были взяты в нужных пропорциях, раствор имеет нейтральную реакцию и в нем не остается даже следов соляной кислоты и гидроксида натрия. Если попытаться провести реакцию в растворе между образовавшимися веществами – хлоридом натрия и водой, то никаких изменений не обнаружится. В подобных 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):



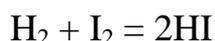
многие другие процессы.

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°С реакцию

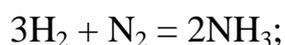


еще можно считать необратимой, тогда как при температуре 2500° С и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4%, а при температуре 3000° С – уже на 20%.

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 D₂, то чувствительный анализ сразу обнаружит присутствие атомов дейтерия в молекулах аммиака. И наоборот, если ввести в систему немного дейтерированного аммиака NH₂D, то дейтерий тут же появится в исходных веществах в виде молекул HD и D₂. 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 $\text{Ag(тв)} - \bar{e} = \text{Ag}^+$. 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.

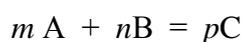
Примеры:

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

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n,$$

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

$$v = k[\text{NH}_4\text{Cl}][\text{KOH}] \quad \text{и} \quad v = k[\text{NaOH}]^2[\text{H}_2\text{SO}_4]$$

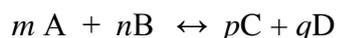
В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от общей концентрации твердого вещества (при небольшой поверхности его), а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:



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



Скорость прямой реакции $v_1 = k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$. При химическом равновесии скорости прямой и обратной реакции равны: $v_1 = v_2$. Поэтому можно написать:

$$k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$$

После преобразования получим

$$k_1/k_2 = [\text{C}]^p[\text{D}]^q / [\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

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. 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.
2. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$, 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?

VI- тема. Растворы. Свойства растворов.

План:

1. Дисперсные системы
2. Концентрация растворов. Растворимость
3. Свойства растворов. Явление осмоса

Опорные слова и выражения: растворы, коллоидный раствор, растворимость, концентрация растворов, нормальная концентрация, молярная концентрация, процентная концентрация, осмос

Дисперсные системы

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. 9.1.). 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. mica — 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 Дисперсные системы — 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 (подробнее см. Дисперсная структура, Гели). 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.

Таблица 9.1.

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.

РАСТВОРЫ

Основные характеристики растворов и других дисперсных систем

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной (ДС)** (диспергировать — значит измельчать).

В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды различают девять типов 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 распределенных частиц.

- **Взвеси** – размер частиц 10^{-3} – 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) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

В данной главе будут рассмотрены лишь некоторые истинные растворы, а именно жидкие растворы, которые имеют наибольшее значение в химии. Газовые растворы (воздух) имеют простое строение, подчиняются газовым законам, свойства их аддитивны, т. е. являются суммой свойств отдельных компонентов. Твердые растворы, например сплавы, рассматриваются при изучении металлов.

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):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% ; \quad (6.1)$$

$$m_{\text{р-ра}} = V \rho, \quad (6.2)$$

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 1. 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 (6.1) 100 10%

По формуле (6.1)
$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\% = \frac{50}{500} \cdot 100 = 10\% .$$

Пример 2. Сколько г Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5 л 8 %-го раствора ($\rho = 1,075$ г/мл)?

Решение. Находим массу раствора $m = V \cdot \rho = 5000 \text{ мл} \cdot 1,075 \text{ г/мл} = 5375 \text{ г}$.
Отсюда

$$\begin{array}{l} 5375 \text{ г раствора} - 100\% \\ x \text{ г вещества} - 8\% \end{array} \quad x = (8 \cdot 5375) / 100 = 430 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3.$$

Пример 3. Сколько литров газообразного хлороводорода (н. у.) нужно растворить в 250 г воды для получения 20 %-й соляной кислоты?

Решение. 20 %-й раствор – это 20 г хлороводорода и 80 г воды.

Составляем

пропорцию:

$$\begin{array}{l} 20 \text{ г HCl} - 80 \text{ г H}_2\text{O} \\ X \text{ г} - 250 \text{ г.} \end{array}$$

$$\text{Отсюда } X = 62,5 \text{ г HCl.}$$

Найдем объем HCl (н. у.), учитывая, что 1 моль HCl (т. е. 36,5 г) при этих условиях занимает объем 22,4 литра:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ г HCl} - 22,4 \text{ л} \\ 62,5 \text{ г} - X \text{ л} \end{array}$$

$$X = 38,4 \text{ л.}$$

Пример 4. В каком объёме воды следует растворить 10,0 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для получения раствора, содержащего 10 % безводной соли?

Решение. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль.

Найдем, сколько граммов безводной соли содержится в 10,0 г кристаллогидрата:

$$\begin{array}{l} \text{в } 286 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 106 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ 10,0 \text{ г} - X \text{ г} \end{array}$$

$$X = 3,706 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ г.}$$

Согласно условию задачи масса безводной соли составляет 10 % массы всего раствора, т. е. раствора должно быть 37,06 г.

Тогда масса воды равна $37,06$ (раствора) – $10,0$ г (кристаллогидрата) = $27,06$ г.

Так как плотность (ρ) воды = $1,0$ г/мл, то её нужно $27,06$ мл.

Пример 5. В 450 г воды растворили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли.

Решение. Общая масса раствора составляет $(450 + 50) = 500$ г.

Процентное содержание кристаллогидрата находим из пропорции

$$\begin{array}{l} 500 \text{ г раствора} - 100\% \\ 50 \text{ г растворенного вещества} - X \end{array}$$

Отсюда $X = 10 \%$.

Найдем, сколько безводной соли содержится в 50 г кристаллогидрата:

в 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. е. в 250 г, содержится 1 моль, т. е. 160 г CuSO_4

50 г	–	X г
------	---	-------

Отсюда $X = 32$ г,

$$\text{Отсюда } X = 32 \text{ г, что составит } \omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{32}{500} \cdot 100 \% = 6,4 \%$$

от общей массы раствора.

Пример 6. Сколько моль кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 1 кг воды, чтобы получить 4 %-й раствор по чистой соли?

Решение. Найдем, сколько граммов чистой соли надо растворить в 1 кг воды для получения 4 %-го раствора:

4 г Na_2HPO_4	–	96 г воды
X г	–	1000 г.

Отсюда $X = 41,7$ г Na_2HPO_4 .

Рассчитаем массу кристаллогидрата, в которой содержится 41,7 г безводной соли:

в 1 моль $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. в 178 г, содержится 1 моль, т. е. 142 г Na_2HPO_4

X г	–	41,7 г
-------	---	--------

$X = 52$ г, что составляет

$$n = \frac{m}{M} = \frac{52}{178} = 0,3 \text{ моль } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Молярная доля (χ) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов:

$$\chi_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (6.3)$$

Она также может быть выражена в процентах.

χ_i – безразмерные величины, для которых $\sum \chi_i = \chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1$.

Молярную долю растворенного вещества в растворе с известной массовой долей легко определить:

$$\chi_1 = \frac{\omega_1}{M_1} : \left(\frac{\omega_1}{M_1} + \frac{100 - \omega_1}{M_2} \right), \text{ где } (100 - \omega_1) - \text{массовая доля воды.}$$

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 (CM , или M) – число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л).

Пример 7. Сколько граммов КОН содержится в 500 мл 5 M раствора?

Решение. 5 М раствор – это 5 моль КОН в 1 л раствора. $M_{\text{КОН}} = 56$ г/моль. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ л раствора} - 5 \cdot 56 \text{ г вещества} \\ 0,5 \text{ л} \quad \quad \quad - \quad \quad \quad x \text{ г} \\ x = 0,5 \cdot 5 \cdot 56 = 140 \text{ г КОН.} \end{array}$$

Молярная концентрация эквивалента, или нормальность (СЭК, или Н), – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л).

Пример 8. Сколько граммов сульфата алюминия нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 Н раствора? (В данном случае имеется в виду нормальность по отношению к реакциям полного обмена ионов).

Решение. 0,5 Н раствор – это значит, что в 1 литре раствора содержится 0,5 моль эквивалента вещества:

$$M_{\text{ЭК}} (\text{соли}) = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{\text{заряд катиона} \cdot \text{число катионов}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль.}$$

Составим пропорцию: $\begin{array}{r} 1 \text{ л раствора} - 0,5 \cdot 57 \text{ г} \\ 0,2 \text{ л} \quad \quad \quad - \quad X \text{ г,} \quad X = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 57 = 5,7 \text{ г Al}_2(\text{SO}_4)_3. \end{array}$

Титр (Т) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл):

$$T = \frac{m}{V}. \quad (6.4)$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}}{1000}. \quad (6.5)$$

Молярная концентрация, или молярность (См), – количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

Пример 9. Найти молярность, нормальность, молярность и титр раствора

H_2SO_4 с массовой долей кислоты 15 % ($\rho = 1,1$ г/мл).

Решение. Чтобы найти молярность и нормальность раствора, надо найти, сколько вещества растворено в 1 л раствора. По уравнению (6.2)

$$m (1\text{л}) = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г} \quad \begin{array}{r} 1100 \text{ г раствора} - 100 \% \\ X \text{ г} \quad \quad \quad - 15 \% \end{array}$$

$$X = 1100 \cdot 15 / 100 = 165 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{\text{число атомов Н}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль экв.}$$

$$\text{Следовательно, } C_M = \frac{m}{M} = \frac{165}{98} = 1,68 \text{ моль/л.}$$

$$C_{\text{эк}} = \frac{m}{M_{\text{эк}}} = \frac{165}{49} = 3,37 \text{ моль экв/л.}$$

$$\text{Титр раствора} = \frac{m}{V} = \frac{165}{1000} = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Для нахождения молярности раствора найдем массу H_2SO_4 , приходящуюся на 1000 г H_2O . 15 %-й раствор – это:

$$\begin{array}{rcl} 85 \text{ г } \text{H}_2\text{O} & - & 15 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O} & - & X \end{array} \quad X = 176,5 \text{ г.}$$

$$\text{Следовательно, } C_m = \frac{176,5}{98} = 1,8 \text{ (моль/кг растворителя).}$$

Пример 10. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3 Н раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Поскольку, согласно закону эквивалентов, вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно использовать следующее равенство:

$$C_{\text{Н1}} \cdot V_1 = C_{\text{Н2}} \cdot V_2 \text{ (где } C_{\text{Н1}} \text{ и } C_{\text{Н2}} \text{ – молярные эквивалентные концентрации растворов, а } V_1 \text{ и } V_2 \text{ – объемы).}$$

Следовательно, $C_{\text{Н к-ты}} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14$; отсюда $C_{\text{Н к-ты}} = (0,3 \cdot 14) / 42 = 0,1 \text{ Н}$. Поскольку $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$, т. е. 0,5 моль, то молярность (C_M) кислоты составляет $0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ моль/л}$.

Термодинамика растворения и растворимость

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

В результате изменения структуры компонентов, при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий, изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых (ΔH) и объемных (ΔV) эффектов при растворении. Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

- а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ($\Delta H1 > 0$, $\Delta S > 0$);
- б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ($\Delta H2 < 0$, $\Delta S < 0$);

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($-Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение), причём ΔH_3 обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрасти или уменьшиться.

Таким образом, процесс растворения можно записать как

Растворяемое вещество + растворитель \leftrightarrow вещество в растворе $\pm Q$.

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) вплоть до насыщения раствора. Когда $\Delta H = T\Delta S$ (т. е. $\Delta G = 0$), система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится насыщенным.

В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ. Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$ – затрата энергии на разрыв химических связей) и обычно сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$ – увеличение числа частиц). Согласно уравнению Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. Однако растворимость некоторых солей (например: $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4) снижается с увеличением температуры, так как $\Delta S < 0$ при образовании гидратов.

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры.

Например, уменьшение растворимости кислорода в воде с повышением температуры – один из нежелательных эффектов, называемых «тепловым загрязнением» озер и ручьев. Этот эффект имеет особо серьезное значение для глубоких озер. Плотность теплой воды меньше плотности холодной, поэтому теплая вода остается на поверхности и не перемешивается с холодной. Это затрудняет растворение кислорода в глубоких слоях воды и таким образом оказывает губительное влияние на все формы жизни в воде.

Растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышением давления. (Это находит практическое применение в производстве газированной воды).

Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления. На растворимость оказывает влияние природа растворителя. Наибольшая растворимость достигается тогда, когда «подобное растворяется в подобном», – этот закон установлен ещё алхимиками. Так, например, неполярные или малополярные соединения хорошо растворяются в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях. Оксид

углерода CO – малополярное соединение – хорошо растворяется в бензоле, молекулы которого неполярны, и ограниченно растворяется в воде – сильнополярном растворителе. Вода является хорошим растворителем полярных соединений и соединений с ионным типом связи.

Посторонние вещества также влияют на растворимость, так как связывают растворитель, уменьшая его концентрацию. Этим объясняется «**эффект высаливания**», состоящий в том, что из насыщенного раствора выпадает осадок при добавлении в него постороннего вещества.

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и, с другой стороны, с уменьшением концентрации каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворов.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным. Растворы называют **идеальными**, если образование таких растворов не сопровождается тепловыми и объемными эффектами ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$), а процесс идет ($\Delta G < 0$) за счет увеличения энтропии ($\Delta S > 0$). В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние отсутствует, а растворитель не изменяет своих свойств.

Идеальных растворов в природе нет, но многие из них приближаются по своим свойствам к идеальным. Показано, что свойства идеальных жидких растворов, аналогично свойствам газовых смесей, получаются сложением свойств компонентов, т. е. являются аддитивными.

Другими словами, **свойства идеальных жидких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества и природы растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ**. Такие свойства обычно называют коллигативными (коллективными). Рассмотрим четыре таких свойства.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором. Первый закон Рауля. Давление насыщенного пара является весьма важным свойством растворов, с которым связан и ряд других свойств. В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар. Одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$), которое при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара (рис. 6.1).

При растворении нелетучего компонента в данном растворителе его концентрация уменьшается, и в результате уменьшается число молекул растворителя, переходящих в пар. Это вызывает нарушение равновесия жидкость–пар в сторону процесса конденсации, и давление пара над раствором снижается.

Следовательно, давление насыщенного пара растворителя над раствором (P_1) всегда меньше, чем над чистым растворителем (P_0^1) (см. рис.

6.1).

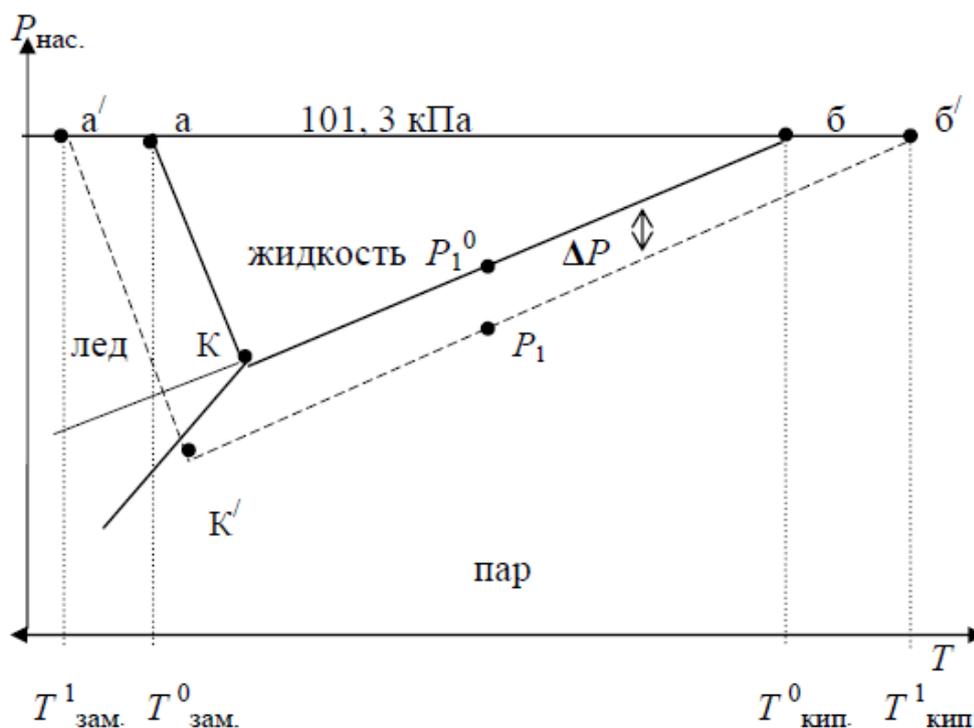


Рис. 6.1. Диаграмма состояния воды (схема) и влияние на нее растворения нелетучего вещества (прерывистая линия)

Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация (молярная доля χ_2) растворенного вещества в растворе:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad \text{или} \quad \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2, \quad (6.6)$$

где

$$\chi_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}},$$

m_1, m_2 – массы растворителя и растворенного вещества (г) соответственно; M_1 и M_2 – молярные массы (г/моль).

m_1, m_2 – массы растворителя и растворенного вещества (г) соответственно; M_1 и M_2 – молярные массы (г/моль).

Таким образом, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.**

Это и есть **первый закон Рауля.**

Пример 11. Имеется 30 %-й раствор глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Насколько понизится давление паров над раствором, если давление чистой воды при 25 °С равно 23,8 мм рт. ст.?

Решение. Согласно первому закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле

растворенного вещества в растворе. Найдем мольную долю вещества. Согласно уравнению (6.6)

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{30}{180} = 0,17 \text{ моль (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6); \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{70}{18} = 3,37 \text{ моль (H}_2\text{O)}.$$

(Напоминаем, что 30 %-й раствор – это 30 г растворенного вещества и 70 г растворителя. Молярная масса глюкозы равна 180 г/моль, а молярная масса воды – 18 г/моль);

$$\Delta P = 23,8 \cdot \frac{0,17}{0,17 + 3,37} = 2,7 \text{ мм рт. ст.}$$

2. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$). $T_{\text{кип}}$ прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью. Любая жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. На рис. 6.1 показана диаграмма состояния воды. На ней в координатах P – T нанесены линии, точки которых показывают равновесные P и T между фазами жидкость–лед (аК), жидкость–пар (бК) и пар–лед (КК'). Точка К – тройная точка системы, указывающая P и T , при которых в равновесии находятся все три фазы.

Поскольку давление пара растворов, в соответствии с первым законом Рауля, снижается, то, как видно из рис. 6.1, линия (Кб) смещается вниз параллельно самой себе; это приводит к смещению точки кипения от б к б' и температуры кипения до $T_{\text{кип}}^1$, пропорционально концентрации растворенного вещества, т. е. раствор всегда кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (**первое следствие из закона Рауля**).

Второй закон Рауля для кипения раствора: **повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):**

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} \cdot C_m, \quad (6.7)$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = (T^1 - T^0)$; $K_{\text{Э}}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя,

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (6.8)$$

где m_1 , m_2 – массы (г) растворителя и растворенного вещества соответственно; M_2 – молярная масса растворенного вещества, в г/моль.

Для воды $K_{\text{Э}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль неэлектролита на 1 кг воды, кипели бы при $100,52 \text{ }^\circ\text{C}$, если бы растворы такой концентрации были бы идеальными. На самом деле такие концентрированные растворы заметно отклоняются от закона Рауля, поэтому эбулиоскопические постоянные растворителей определяют методом экстраполяции.

3. Температура замерзания ($T_{\text{зам}}$). Из диаграммы состояния воды (см. рис. 6.1) видно, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором смещает и тройную точку в положение К'. Так как равновесие между

жидкостью и твердой фазой почти не зависит от концентрации, то линия (Ka) смещается параллельно самой себе и точка замерзания а переходит в точку а'. В соответствии с этим температура замерзания $T_{\text{зам}}$ понижается пропорционально (как и $T_{\text{кип}}$) концентрации: **понижение температуры замерзания растворов ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорционально концентрации растворенных веществ:**

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}, \quad (6.9)$$

где $\Delta T_{\text{зам}} = (T^0 - T^1)$; $C_{\text{м}}$ – моляльность; $K_{\text{к}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, для воды она равна 1,85 К·кг/моль. Криоскопические постоянные растворителей также находятся методом экстраполяции.

K_3 и $K_{\text{к}}$ зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель		K_3	$K_{\text{к}}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$
Формула	Название				
H ₂ O	Вода	0,52	1,85	100	0,0
C ₆ H ₆	Бензол	2,53	5,12	80,1	5,5
C ₂ H ₅ OH	Этиловый спирт	1,22	1,99	78,4	-11,4

Пример 12. При какой температуре будет кипеть и замерзать 30 %-й раствор глюкозы?

Решение. Согласно выражениям (6.7) – (6.9)

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} = \frac{0,52 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 1,23 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 100 + 1,23 = 101,23 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}} = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 4,4 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_{\text{зам}} = 0 - 4,4 = -4,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Используя уравнения (6.6) – (6.9), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора.

4. И, наконец, четвертое коллигативное свойство относится к **осмосу** – явлению **односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации.** Такие перегородки (пленки) широко распространены в живой (стенки кишок и мочевого пузыря) и неживой природе (цеолиты); они пропускают молекулы или ионы только определенного размера. Например, тонкие биологические мембраны, отделяющие клетки и разделяющие части клеток, способны пропускать молекулы воды, но не пропускают более крупные молекулы сахара, белков и гидратированные ионы.

Осмотическая ячейка (см. рис. 6.2) представляет собой два объема, разделенные полупроницаемой перегородкой. В одном из объемов находится

растворитель (например, вода), в другом – раствор. Их разделяет полупроницаемая перегородка. В результате односторонней диффузии растворитель переходит в объем раствора, разбавляя его. Это явление создает давление, которое можно определить по высоте столба раствора h . Однако точное значение осмотического давления определяется в эксперименте, в котором уровни объемов 1 и 2 устанавливаются одинаковыми с помощью внешнего давления P , которое в этом случае точно равно осмотическому давлению раствора данной концентрации.

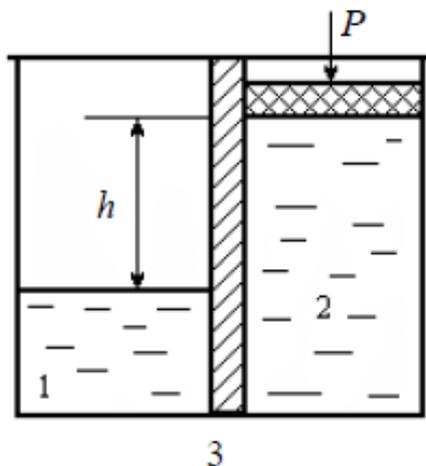


Рис. 6.2. Осмотическая ячейка:
1 – растворитель (H₂O); 2 – раствор;
3 – полупроницаемая перегородка

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры, если через перегородку диффундирует только растворитель. Голландский физико-химик Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа, а именно: **осмотическое давление раствора равно такому давлению, которое создавало бы растворенное вещество в объеме раствора, если бы оно находилось в газообразном состоянии (принцип Вант-Гоффа):**

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T, \quad (6.10)$$

где C_M – молярная концентрация раствора (число моль вещества на 1 л раствора); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**.

Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется **гипертоническим**, если ниже внутриклеточного – **гипотоническим**.

В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

Пример 13. Чему равно при температуре $-7,5^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление раствора, в 1,5 л которого содержится 276 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$?

Решение. Согласно закону Вант-Гоффа (6.10) $\Pi_{\text{осм}} = c_M \cdot R \cdot T$.
Найдем, сколько г глицерина содержится в 1 л раствора:

$$\begin{array}{ccc} \text{в 1,5 л раствора содержится 276 г глицерина} & & \\ \text{1 л} & - & X \text{ г} \\ X = \frac{276}{1,5} = 184 \text{ г/л, что составит } c_M = \frac{184}{92} = 2 \text{ моль/литр} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль / м}^3 \end{array}$$

(92 г /моль – это молярная масса глицерина). Отсюда

$$\Pi_{\text{осм}} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{К} \cdot 265,5 \text{ К} = 4413 \cdot 10^3 \text{ Па} = 4413 \text{ кПа}.$$

Легко видеть, что раствор с концентрацией 1 моль/л создает осмотическое давление 22,4 атм при нормальных условиях.

Изменение коллигативных свойств растворов с изменением концентрации используется на практике: для понижения температуры замерзания жидкостей (например, антифризы – растворы-теплоносители для охлаждения двигателей), а также для расчета некоторых свойств растворов, растворителей и растворенных веществ. Например, по любому из четырех свойств можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Из уравнений (6.6 – 6.10) получаем:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \text{ отсюда } M_2 = \frac{K_3 \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} \text{ г/моль}; \quad (6.11)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_к \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad M_2 = \frac{K_к \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_1} \text{ г/моль}; \quad (6.12)$$

$$\Pi_{\text{осм}} = CRT = \frac{m}{M \cdot V} RT, \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \text{ г/моль}; \quad (6.13)$$

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad M_2 = \frac{(P_1^0 - \Delta P) \cdot m_2}{\Delta P \cdot \chi_2} \text{ г/моль}, \quad (6.14)$$

где m_2 и m_1 – массы вещества и растворителя (г); M_2 – молярная масса растворенного вещества; V – объем раствора (л). Следует, однако, отметить, что найденные по этим формулам величины не являются точными, так как формулы верны для идеальных растворов (подобных газовым растворам); на самом же деле растворы отклоняются от идеальных, причем тем больше, чем больше их концентрация.

Пример 14. 0,25 г нелетучего неэлектролита с неизвестной молекулярной массой растворили в 40 г четыреххлористого углерода CCl_4 . Температура кипения полученного раствора на $0,357^{\circ}\text{C}$ выше, чем у растворителя (CCl_4). Вычислите молекулярную массу растворенного вещества ($K_3 \text{ CCl}_4 = 5,3$).

Решение. Поскольку речь идет о повышении температуры кипения раствора, воспользуемся уравнением (6.11):

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} = 5,3 \cdot \frac{0,25 \cdot 1000}{0,357 \cdot 40}. \quad \text{Отсюда } M = 92,78 \text{ г/моль}.$$

Термодинамика растворения

Растворы и их свойства

Раствор в медицине - жидкая лекарственная форма – однородная прозрачная смесь лекарственного средства (твердого или жидкого) и какой-либо жидкости (растворителя). – строительный, смесь песка, вяжущего вещества и воды, приобретающая с течением времени камневидное состояние. Основные виды растворов – цементные, известковые, гипсовые, смешанные. Различают растворы для каменной (главным образом кирпичной) кладки, отделочные (в т. ч. штукатурные) и специальные (гидроизоляционные и др.).

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.

Физико-химические исследования показали, что депрессия (понижение температуры замерзания) крови человека характеризуется значительным постоянством: границы колебания нормальных величин депрессии составляет $0,55-0,58^{\circ}$. Величина депрессии $0,59^{\circ}$ указывает уже на отклонение от нормы, а

0,60о на патологию. Устойчивое значение депрессии крови свидетельствует о постоянстве её осмотической концентрации. Разница депрессии венозной и артериальной крови составляет 0,01-0,02° и зависит от степени обогащения венозной крови углекислотой и другими продуктами обмена.

Растворы макроскопически однородные смеси двух или большего числа веществ (компонентов), образующие термодинамически равновесные системы. В Р. все компоненты находятся в молекулярно-дисперсном состоянии; они равномерно распределены в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из сравнительно небольшого числа этих частиц. С термодинамической точки зрения растворы— фазы переменного состава, в которых при данных внешних условиях соотношение компонентов может непрерывно меняться в некоторых пределах. Растворы могут быть газообразными, твёрдыми (Твёрдые растворы). Чаще же всего термин «Растворы» относят к жидким растворам. Практически все жидкости, встречающиеся в природе, представляют собой растворы.: морская вода — раствор большого числа неорганических и органических веществ в воде, нефть — растворы многих, как правило органических, компонентов и т.д. Растворы широко представлены в технике и повседневной практике человека. Простейшие составные части растворов (компоненты) обычно могут быть выделены в чистом виде; их смешением можно вновь получить раствор любого допустимого состава. Количественное соотношение компонентов определяется их концентрациями. Обычно основной компонент называют растворителем, а остальные компоненты — растворенными веществами. Если одним из компонентов является жидкость, а другим — газы или твёрдые вещества, то растворителем считают жидкость. Классификация растворов основана на различных признаках. Так, в зависимости от концентрации растворённого вещества растворы делят на концентрированные и разбавленные; в зависимости от характера растворителя — на водные и неводные (спиртовые, аммиачные и т.п.); в зависимости от концентрации ионов водорода — на кислые, нейтральные и щелочные. В соответствии с термодинамическими свойствами Р. подразделяют на те или иные классы, прежде всего — на идеальные и неидеальные (называемые также реальными). Идеальными растворами называют такие растворы, для которых химический потенциал μ_i каждого компонента i имеет простую логарифмическую зависимость от его концентрации (например, от мольной доли x_i): $\mu_i = (\mu_i^0, T) + RT \ln x_i$

где через μ_i^0 обозначен химический потенциал чистого компонента, зависящий только от давления p и температуры T ,

и где R — Газовая постоянная. Для идеальных растворов энтальпия смешения компонентов равна нулю, энтропия смешения выражается той же формулой, что и для идеальных газов, а изменение объёма при смешении компонентов равно нулю. Эти три свойства идеального раствора полностью характеризуют его и могут быть взяты в качестве определяющих для идеального раствора. Для идеальных растворов выполняются Рауля законы и Генри закон. Опыт показывает, что раствор идеален только в том случае, если образующие его компоненты сходны друг с другом прежде всего в отношении геометрической конфигурации и размера молекул. Наиболее близки к идеальным растворам смеси соединений с изотопозамещёнными молекулами.

Как правило, для идеальных растворов соотношение справедливо во всей области изменения концентраций. Концентрации, при которых в данном растворе начинают обнаруживаться заметные отклонения от идеальности, очень сильно зависят от природы образующих его веществ. Большинство достаточно разбавленных растворов ведут себя как идеальные растворы, не обладающие свойствами идеальных растворов, называются неидеальными. Для них выполняется соотношение, аналогичное при замене концентрации на активность: $a_i = \gamma_i x_i$, где a_i — активность компонента i , γ_i — коэффициент активности, зависящий как от концентрации данного компонента, так и от концентраций остальных компонентов, а также от давления и температуры. Среди неидеальных растворов большой класс составляют регулярные растворы, которые характеризуются той же энтропией смешения, что и идеальные растворы, однако их энтальпия смешения отлична от нуля и пропорциональна логарифмам коэффициентов активности. Особый класс составляют атермальные растворы, у которых теплота смешения равна нулю, а коэффициенты активности определяются только энтропийным членом и не зависят от температуры. Теория таких Р. часто позволяет предсказывать свойства неидеальных растворов, например в случае неполярных компонентов с сильно различающимися молекулярными объёмами. Близки к атермальным многие растворы высокомолекулярных соединений в обычных растворителях. При определённых температуре и давлении растворение одного компонента в другом обычно происходит в некоторых пределах изменения концентраций. Растворы, находящийся в равновесии с одним из чистых компонентов, называемом насыщенным, а его концентрация — Растворимостью этого компонента. Графически зависимость растворимости от температуры и давления представляется растворимости диаграммой. При концентрациях растворённого вещества, меньших его растворимости, растворы является ненасыщенным. Если раствор не содержит центров кристаллизации, то его можно переохладить так, что концентрация растворённого вещества окажется выше его растворимости, а раствор становится пересыщенным. Ряд практически важных свойств раствора связан с изменением давления насыщенного пара растворителя над раствором при изменении концентрации растворённого вещества: понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и т.д. Строение растворов определяется прежде всего характером компонентов, его образующих. Если компоненты близки по химическому строению, размерам молекул и т.п., то строение раствор принципиально не отличается от строения чистых жидкостей. Молекулы веществ, заметно отличающихся по своему строению и свойствам, обычно сильнее взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию комплексов в растворах, которые вызывают отклонения от идеальности. Энергии образования этих комплексов достигают величин нескольких кДж/моль, что позволяет говорить о существовании в растворах слабых химических взаимодействий и образовании тех или иных химических соединений — новых компонентов растворов. Взаимодействие с молекулами растворителя сопровождается у многих веществ (например, электролитов) обратным процессом — диссоциацией. Соли, Кислоты и основания при растворении в воде и др. полярных растворителях частично или полностью

распадаются на ионы, вследствие чего число различных частиц в растворах увеличивается. При электролитической диссоциации суммарная электронейтральность раствора сохраняется; около каждого иона образуется слой более тесно связанных с ним молекул растворителя — сольватная оболочка. В растворах при очень малых концентрациях растворённого вещества сохраняется структура растворителя. По мере увеличения концентрации возникают новые структуры, например в водных растворах возникают различные структуры кристаллогидратов. Ионы больших размеров разрушают структуру растворителя, в результате чего появляются экспериментально наблюдаемые неоднородности в этой структуре. Специфическими особенностями характеризуются растворы высокомолекулярных соединений (Растворы полимеров). Молекулярно-статистическая теория растворов развита лишь для простейших классов растворов. Так, при рассмотрении растворы неассоциированных жидкостей часто используют представление о растворах как о статистической совокупности твёрдых образований («сфер», «эллипсоидов», «стержней»), взаимодействующих друг с другом по определённом модельному закону. Для сильно разбавленных растворов электролитов ограничиваются учётом только электростатического взаимодействия ионов как точечных зарядов или как сферических образований определённого радиуса и т.д.

II Раствóры строительные, строительные материалы, получаемые в результате затвердевания рационально подобранных смесей вяжущего вещества (с водой, реже без неё) и мелкого заполнителя — растворных смесей. (Нередко термин «Р.» неправомерно употребляют в значении «растворная смесь».) В соответствии с назначением РАСТВОРЫ их подразделяют на **кладочные**, применяемые при возведении каменных конструкций (Каменные конструкции) (преимущественно из кирпича, бутового камня), **отделочные** — для штукатурных работ (Штукатурные работы) и нанесения декоративных слоев на стеновые панели и блоки, специальные (гидроизоляционные, кислотоупорные, акустические, тампонажные и др.). По виду вяжущего вещества (Вяжущие материалы) различают РАСТВОРЫ на **неорганических вяжущих**: цементные, известковые, гипсовые и смешанные (например, известково-цементные) и на **органических вяжущих**: полимеррастворы (Полимербетон), асфальтовые растворы (Асфальтобетон) и др. В зависимости от объёмной массы РАСТВОРЫ делят на **тяжёлые** (на обычном песке) — объёмной массой 1500 — 2500 кг/м³ и лёгкие — объёмной массой менее 1500 кг/м³ (для получения последних используют мелкие пористые Заполнители, а также поризацию вяжущего теста). По прочности на сжатие РАСТВОРЫ подразделяют на **9 марок** — от «4» до «300» (4 — 300 кгс/см², или 0,4 — 30 Мн/м²). Наиболее широко применяются **кладочные** и **отделочные** РАСТВОРЫ на минеральных вяжущих. Общая теория таких РАСТВОРЫ впервые была разработана в СССР в 30-х гг. Н. А. Поповым. Будучи аналогичными по составу песчаным (мелкозернистым) бетонам (Песчаный бетон), РАСТВОРЫ отличаются от последних повышенной пластичностью растворной смеси и, обычно, меньшей прочностью, что обуславливает специфику их применения — преимущественно в виде тонких слоев, получаемых укладкой растворной смеси

на пористое основание (кирпич, дерево и др.). Для получения РАСТВОРЫ требуемой прочности растворная смесь должна обладать необходимой подвижностью и водоудерживающей способностью. Степень подвижности растворной смеси устанавливается по глубине погружения в неё стандартного металлического конуса (т. н. конуса СтройЦНИЛ). Водоудерживающая способность характеризуется свойством растворной смеси не расслаиваться при транспортировке и сохранять влажность при укладке (на пористое основание), необходимую для нормального процесса её твердения. С целью экономии цемента при изготовлении т. н. низкомарочных РАСТВОРЫ и для придания растворной смеси повышенной пластичности используют ряд приёмов: добавляют к цементу малопрочные, но высокопластичные вяжущие (известь, глину); вводят в растворную смесь тонкомолотые Добавки (шлаки, золы ТЭС, песок и др.), применяют пластифицирующие поверхностно-активные добавки. Приготавливают растворные смеси, как правило, на специализированных заводах или растворосмесительных узлах, откуда они поступают на строительные объекты. Выпускаются также сухие растворные смеси, которые перед употреблением смешивают с водой. На строительной площадке растворные смеси транспортируют к месту производства работ Растворонасосами. В современном строительстве получают распространение РАСТВОРЫ на смеси полимерного и минерального вяжущих (например, поливинилацетатцементные), обладающие высокой прочностью сцепления с основанием, и РАСТВОРЫ на полимерных вяжущих (полимеррастворы), отличающиеся высокими химическими стойкостью, прочностью и декоративными качествами. Такие РАСТВОРЫ применяют главным образом для устройства покрытий полов в общественных и промышленных зданиях.

Растворы однородные смеси переменного состава двух или большего числа веществ (компонентов). Могут быть газовыми (напр., воздух), жидкими и твердыми (напр., многие сплавы). В жидких растворах компонент, находящийся в избытке, называется растворителем, все остальные компоненты - растворенные вещества. По концентрации растворенного вещества растворы подразделяют на насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные. В растворах протекают многие природные и промышленные процессы; изучение свойств растворов связано с такими практическими проблемами, как разделение веществ (газов, нефтей), глубокая очистка, подбор растворителей для реализации технологических процессов.

Концентрация I Концентрация [новолат. *concentratio*, от лат. *con* (*cum*) — с, вместе и *centrum* — средоточие, центр], сосредоточение, скопление, насыщенность, объединение.

II Концентрация в химии, величина, выражающая относительное количество данного компонента (независимой составной части) в физико-химической системе (смеси, растворе, сплаве). Чаще всего применяют следующие способы выражения концентрации. Долевая концентрация по массе (весовая долевая концентрация) — отношение массы данного компонента к массе всей системы; это отношение, умноженное на 100, дает процентную концентрацию по массе (весовые проценты). Атомная (мольная) долевая концентрация отношение числа грамм-атомов (молей) данного компонента к общему числу грамм-атомов (молей) системы; это отношение, умноженное на

100, дает концентрация в атомных (мольных) процентах. Объемная долевая концентрация — отношение объема данного компонента к общему объему системы; умноженная на 100, она дает концентрация в объемных процентах. Концентрация жидких систем часто выражают массой вещества, растворенного в 100 г (иногда в 1 л) растворителя, или же числом молей вещества в 1000 молей растворителя. В учении о растворах постоянно пользуются понятиями молярность (число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора) и молярность (число молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя). В объемном анализе (Объемный анализ) концентрация выражают нормальностью (числом грамм-эквивалентов действующей составной части в 1 л раствора) и титром (числом граммов действующего или определяемого вещества, отвечающим 1мл раствора). На практике для определения концентрации служат как обычные приемы количественного анализа (Количественный анализ), так и некоторые инструментальные методы, позволяющие быстро и достаточно точно установить содержание главной составной части (например, определение концентрации водных растворов кислот, щелочей, солей, этилового спирта по измерению плотности ареометром).

Концентрация вещества, отношение числа частиц компонента системы (смеси, раствора, сплава), его количества (молярная концентрация) или массы (массовая концентрация) к объему системы. Единицы измерения - соответственно м^3 , $\text{моль}/\text{м}^3$ или $\text{кг}/\text{м}^3$. На практике часто используют безразмерные величины - массовую, молярную или объемную доли, равные отношению массы, количества или объема какого-либо компонента системы к ее массе, количеству или объему соответственно. Выражают их в долях единицы, напр. в сотых (процент, %), тысячных (промилле, ‰), миллионных (млн.^{-1}) и т. д.

Молярность раствора, концентрация раствора, выраженная числом молей (грамм-молекул (Грамм-молекула)) растворённого вещества, содержащегося в 1 л раствора; (в химии). Молярность раствора, концентрация раствора, характеризуемая числом молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальность в химии, концентрация раствора, выраженная числом грамм-эквивалентов растворённого вещества, содержащегося в 1 л раствора. Способ выражения концентрации растворов через Н. широко используется в аналитической химии.

Нормальность раствора, концентрация раствора, выраженная числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Титр I (от франц. titre — качество, характеристика) в аналитической химии (Аналитическая химия) концентрация раствора, выраженная количеством (в граммах) растворённого вещества в 1 мл раствора или количеством какого-либо вещества, реагирующего с 1 мл данного раствора. Соответственно различают титр по растворённому веществу (например, титр раствора соляной кислоты — T_{HCl}) или титр по определяемому веществу (например, титр раствора соляной кислоты по едкому натру — $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$). Титр рассчитывается по формуле: $T = P/V$, где T — титр раствора в г/мл, P — масса

навески в г, V — объём мерной колбы в мл. Растворы с известным T . — стандартные растворы (Стандартный раствор) — используются в титриметрическом анализе (Титриметрический анализ).

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. 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.
2. Какую массу раствора серной кислоты с массовой долей 50 % следует добавить к 150 см³ воды для получения раствора серной кислоты с массовой долей 20 %?
3. 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 %.
4. Рассчитайте объёмы раствора серной кислоты с массовой долей 93,5 % ($\rho = 1,83$ г/см³) и воды, необходимые для приготовления 100 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 15 % ($\rho = 1,10$ г/см³).

VII- тема. Растворы электролитов. 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, степень диссоциации, электролитическая диссоциация, константа диссоциации, сильные и слабые электролиты, закон разбавления

Диссоциация (от лат. dissociatio — разделение, разъединение) процесс, заключающийся в распаде молекул на несколько более простых частиц — молекул, атомов, радикалов или ионов. Обычно различают три вида диссоциации: Термическая диссоциация, происходящая при повышении температуры, например, Диссоциация (от лат. dissociatio - разъединение), распад частицы (молекулы, радикала, иона), на несколько более простых частиц. Отношение числа распавшихся при диссоциации частиц к общему их числу до распада называется степенью диссоциации. В зависимости от характера воздействия, вызывающего диссоциацию, различают термическую диссоциацию, фотодиссоциацию, электролитическую диссоциацию, диссоциацию под действием ионизирующих излучений.

Электролитическая диссоциация — распад вещества на ионы при растворении. Электролитическая диссоциация происходит вследствие взаимодействия растворённого вещества с растворителем; по данным спектроскопических методов, это взаимодействие носит в значительной мере химический характер (Сольватация). Наряду с сольватирующей способностью молекул растворителя определённую роль в электролитической диссоциации играет также макроскопическое свойство растворителя — его диэлектрическая проницаемость.

Классическая теория электролитической диссоциации была создана С. Аррениусом и В. Оствальдом в 80-х гг. 19 в. Она основана на предположении о неполной диссоциации растворённого вещества, характеризуемой степенью диссоциации α , т. е. долей распавшихся молекул электролита. Динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами описывается Действующим масс законом. Например, электролитическая диссоциация бинарного электролита КА выражается уравнением типа $КА \rightleftharpoons К^+ + А^-$. Константа диссоциации K_d определяется активностями катионов a_{K^+} , анионов a_{A^-} и недиссоциированных молекул $a_{КА}$ следующим образом: Значение K_d зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от температуры и может быть определено несколькими экспериментальными методами. Степень диссоциации α может быть рассчитана при любой концентрации c электролита с помощью соотношения: где f_{\pm} — средний коэффициент активности электролита.

Классическая теория электролитической диссоциации применима лишь к разбавленным растворам слабых электролитов. Сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому представления о равновесии между ионами и недиссоциированными молекулами лишено смысла.

Согласно представлениям, выдвинутым в 20 — 30-х гг. 20 в. В. К. Семенченко (РФ), Н. Бьеррумом (Дания), Р.М. Фуоссом (США) и др., в растворах сильных электролитов при средних и высоких концентрациях образуются ионные пары и более сложные агрегаты. Современные спектроскопические данные показывают, что ионная пара состоит из двух ионов противоположного знака, находящихся в контакте («контактная ионная пара») или разделённых одной или несколькими молекулами растворителя («разделённая ионная пара»). Ионные пары электрически нейтральны и не принимают участия в переносе электричества. В сравнительно разбавленных растворах сильных электролитов равновесие между отдельными сольватированными ионами и ионными парами может быть приближённо охарактеризовано, аналогично классической теории электролитической диссоциации, константой диссоциации (или обратной величиной — константой ассоциации).

В простейших случаях (большие одноатомные однозарядные ионы) приближённые значения константы диссоциации в разбавленных растворах сильных электролитов можно вычислить теоретически, исходя из представлений о чисто электростатическом взаимодействии между ионами в непрерывной среде — растворителе.

Электролитическая диссоциация полный или частичный распад молекул растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем. Обуславливает ионную проводимость растворов электролитов.

Литература:

1. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, 3 изд., М., 1976;
2. Monk C. B., Electrolytic dissociation, L. — N. Y., 1961.

Сильные и слабые электролиты

<i>Сильные</i>	<i>Слабые</i>
1. Все растворимые соли.	1. Все труднорастворимые соли.
2. Неорганические кислоты: HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇ , HMnO ₄ .	2. Неорганические кислоты: H ₂ S, H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , HCN, HF, H ₃ PO ₄ , H ₂ ZnO ₂ , H ₂ CO ₃ , HClO, HClO ₂ , HClO, HCrO ₂ , H ₂ SiO ₃ .
3. Щелочи: KOH, NaOH, Ba(OH) ₂ , LiOH, CsOH, RbOH, Sr(OH) ₂ .	3. Амфотерные основания: Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ . 4. Неамфотерные гидроксиды: Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ . 5. Органические кислоты: HCOOH, CH ₃ COOH, HOOC – COOH, C ₆ H ₅ OH. 6. NH₄OH, H₂O.

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. **Электролиты** – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Процесс распада вещества на ионы при растворении называется **электролитической диссоциацией**.

Основные положения теории электролитов описываются **теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.)** и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и

заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации (α)**:

$$\alpha = \frac{\text{Кол-во молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее кол-во растворенных молекул}} \quad (6.15)$$

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие



которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – K_d):

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (6.16)$$

Так как $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot \alpha$, а $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C$ (C – концентрация), то

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

и, при $\alpha \ll 1$,

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (6.17)$$

Выражение (6.17) – **закон разбавления Оствальда** для слабых электролитов, молекулы которых диссоциируют на 2 иона. При большем числе ионов выражение усложняется. Так, для электролита состава $K_n A_m$:

“ ”

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}, \quad K_d = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n \cdot A_m]}$$

$$K_d = \frac{C_K^n \cdot C_A^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{(n \cdot \alpha \cdot C)^n \cdot (m \cdot \alpha \cdot C)^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{n^n m^m (\alpha \cdot C)^{m+n}}{(1 - \alpha) \cdot C}$$

Для слабых электролитов $(1 - \alpha) \approx 1$ и $K_d = n^n m^m \alpha^{m+n} C^{m+n-1}$;

$$\alpha \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_d}{n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n-1}}} \quad (6.18)$$

Экспериментально определяемые для сильных электролитов степени диссоциации называют кажущимися ($\alpha_{\text{каж}}$). Как правило, $\alpha_{\text{каж}}$ не равна 100 % (или 1), что связано с объединением части ионов в нестойкие ионные пары, или

агрегаты ионов. Из закона разбавления следует, что α увеличивается с уменьшением концентрации (С).

Коллигативные свойства (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) для растворов электролитов сильно отличаются от рассчитываемых по формулам (6.6 – 6.10 раздела 6.4), так как в этих растворах на самом деле больше частиц (ионов и молекул), чем растворено молекул. Это обстоятельство учитывается с помощью **изотонического коэффициента (i)**, который показывает, во сколько раз концентрация частиц в растворе ($C_{\text{сумм}}$) больше, чем число растворенных молекул (С):

$$i = \frac{C_{\text{сумм}}}{C}$$

Для вышеприведенного уравнения можно записать

$$i = \frac{(n + m) \cdot C \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot C}{C},$$

обозначив общее число ионов ($n + m$) через k и сократив C , получим

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}. \quad (6.19)$$

Здесь k – максимальное число ионов, на которые может распадаться формульная единица или молекула. Очевидно, что $1 < i < k$.

Тогда коллигативные свойства для растворов электролитов будут определяться по формулам

$$\begin{aligned} \Delta P &= i \cdot P_1 \cdot \chi_2, & \Delta T_{\text{кип}} &= i \cdot K_3 \cdot C_m, \\ \Delta T_{\text{зам}} &= i \cdot K_4 \cdot C_m, & P_{\text{осм}} &= i \cdot C \cdot R \cdot T. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Из этих формул, также как и в случае неэлектролитов, можно приближенно находить молярные массы растворенных веществ.

Пример 15. Вычислить осмотическое давление (при 17 °С) раствора Na_2SO_4 , в 1л которого содержится 7,1 г растворенной соли. Кажущаяся степень диссоциации (α) соли в растворе составляет 0,69 (69 %).

Решение. Производим вычисление осмотического давления, исходя из предположения, что никакой диссоциации в растворе нет. В этом случае, согласно закону Вант-Гоффа (6.10),

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot RT = \frac{7,1}{142} \cdot 8,31 \cdot 290 = 120,5 \text{ кПа.}$$

Полученное значение следует увеличить в i раз. Коэффициент i можно вычислить по приведенной выше формуле (6.19), т. е. $\alpha \cdot (k - 1) = (i - 1)$, $k = 3$.

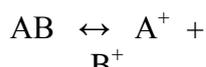
Отсюда $i = 2\alpha + 1 = 2 \cdot 0,69 + 1 = 2,38$; $P_{\text{осм.}(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 2,38 \cdot 120,5 = 286,79 \text{ кПа.}$

Диссоциация кислот, оснований и солей. Обменные реакции в растворах электролитов

В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы H^+ и соответствующие анионы; основания – на ионы OH^- и катионы; соли – на анионы и катионы. Сила любого электролита определяется степенью диссоциации α или связанной с ней константой диссоциации K_d (см. формулы (6.15) и (6.17)). При этом сила электролита зависит и от концентрации. Для обычных концентраций (примерно 0,1 М) сильными будут электролиты с $\alpha \approx 1$.

Электролитическая диссоциация — обратимый процесс, приводящий к состоянию равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами, поэтому к ней применим закон действия масс.

Изобразим ионизацию какого-нибудь слабого электролита схемой



Если обозначить концентрацию недиссоциированных молекул $[AB]$, а концентрации ионов соответственно $[A^+]$ и $[B^-]$, то выражение константы равновесия примет вид

$$[A^+] [B^-] / [AB] = K$$

Величина K называется *константой диссоциации электролита*. Она характеризует его склонность к ионизации. Чем больше величина K , тем сильнее диссоциирует слабый электролит и тем выше концентрация его ионов в растворе при равновесии.

Величину константы диссоциации вычисляют исходя из молярной концентрации раствора и степени ионизации слабого электролита (при определенной температуре). Например, если известно, что в 0,1 М растворе уксусной кислоты $HC_2H_3O_2$ при 18°C степень ионизации равна 0,0132, то константу диссоциации можно найти путем следующих рассуждений.

В 1 л 0,1 М раствора содержится 0,1 грамм-молекулы уксусной кислоты. Из этого количества, соответственно степени диссоциации, распалось на ионы $0,1 \cdot 0,0132 = 0,00132$ грамм-молекулы.

Уравнение диссоциации кислоты



Позволяет видеть, что каждая грамм-молекула ее дает при ионизации 1 грамм-ион водорода и 1 грамм-ион кислотного остатка. Очевидно, при диссоциации 0,00132 грамм-молекулы уксусной кислоты в растворе будет содержаться 0,00132 грамм-иона H^+ и 0,00132 грамм-иона $C_2H_3O_2^-$.

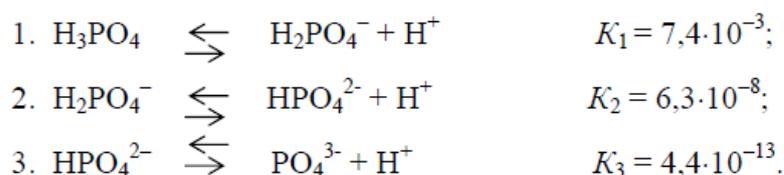
Следовательно, константа диссоциации кислоты

$$K = \frac{[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCH}_3\text{COO}]} = \frac{0,00132 \cdot 0,00132}{0,09868} = 0,0000177 = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

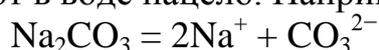
Между константой и степенью диссоциации слабого электролита существует определенная взаимосвязь, которую можно выразить математически. Для этого обозначим молярную концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C а степень его диссоциации, как обычно, через α . Тогда концентрация каждого из образующихся ионов будет равна $C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$. Подставив эти обозначения в уравнение константы диссоциации, получим

$$C\alpha \cdot C\alpha / C(1-\alpha) = K \text{ или } K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

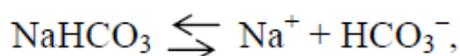
Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато, причем константа и степень диссоциации в каждой ступени обычно уменьшаются на 3÷7 порядков, так что часто можно учитывать лишь диссоциацию по 1-й ступени:



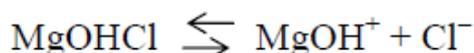
Растворимые средние соли (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_4 и др.) – обычно сильные электролиты и диссоциируют в воде нацело. Например:



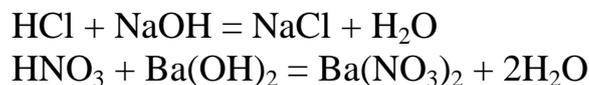
Кислые соли диссоциируют по первой ступени на катион металла и гидроанион:



основные соли – на гидроксокатион и анион:



Для растворов электролитов характерно протекание реакций без изменения степени окисления, в ходе которых происходит простой обмен ионами. Прежде всего это реакции взаимодействия сильных кислот с сильными основаниями:



В этих реакциях некоторые ионы совершенно не изменяются. Например, в первой реакции – это ионы Cl^- и Na^+ . Действительно, в растворе HCl , NaOH и NaCl – сильные электролиты, т. е. существуют в виде ионов



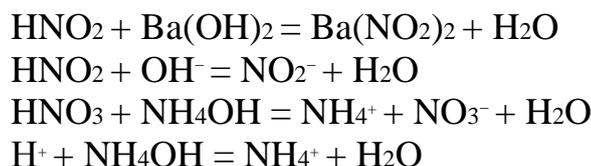
Сокращая одинаковые ионы слева и справа, получаем ионную реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



которая имеет место в приведённых выше реакциях нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Движущей силой этой реакции является образование слабодиссоциирующей молекулы H_2O . Она характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}.$$

Если хотя бы один из реагентов – слабая кислота или слабое основание, то сущность реакции выражается другими ионными уравнениями:

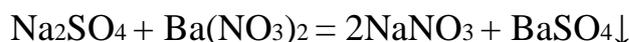


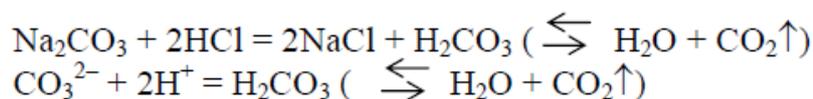
и характеризуется константами равновесия

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]},$$

в которых, кроме образования воды, играет роль диссоциация слабодиссоциирующего соединения (HNO_2 и NH_4OH – в приведенных примерах).

Другие обменные реакции также сопровождаются образованием слабых электролитов – слабодиссоциирующих осадков и молекул (что и является движущей силой этих реакций):





$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}$$

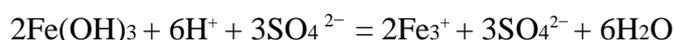
Пример 16. Записать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций между следующими веществами:

а) H_2SO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) Na_2CO_3 и HCl .

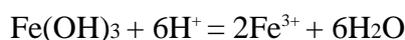
Решение. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, осадков (см. табл. 6.2), газов или молекул слабых электролитов (см. табл. 6.3). Запишем уравнение реакции



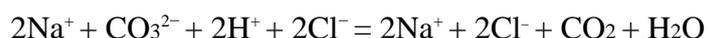
Так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – малорастворимое вещество, а H_2O – слабый электролит, их записываем в молекулярной форме:



Ионы, не участвующие в реакции, сокращаются. Конечное уравнение имеет вид



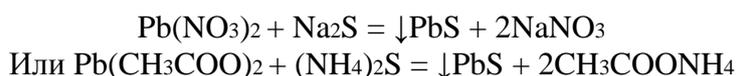
б) в результате реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ получается кислота, которая в момент образования распадается на CO_2 (газ) и H_2O (слабый электролит):



Конечное уравнение имеет вид $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Пример 17. По ионно-молекулярной реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ составьте два молекулярных уравнения.

Решение. В левой части указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, из табл. 6.2 выбираем электролиты, содержащие эти ионы:



Часто возникает необходимость быстрой качественной оценки силы оснований и кислот без использования соответствующих табличных данных. Поэтому полезно сформулировать несколько простейших правил, пригодных для растворов обычных ($\sim 0,1 \text{ M}$) концентраций.

Растворимость солей и оснований в воде

Анионы	Катионы																			
	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Cl ⁻	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	–	Н	Н	Н	Н
Br ⁻	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	М	–	Н	Н	Н	Н
I ⁻	P	P	P	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	–	Н
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	–	–	Н	–	Н
S ²⁻	P	P	P	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н
SO ₄ ²⁻	P	P	P	Н	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	P	P	P	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	Н	Н	Н	М	М	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	Н	Н	–	–
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Н	Н	Н	Н	–	Н	М	М	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Примечание.

Р – растворимое;

М – малорастворимое;

Н – практически нерастворимое вещество;

прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Таблица 6.3

**Константы и степени диссоциации
некоторых слабых электролитов**

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации в 0,1 Н растворе, в %
Азотистая кислота	HNO ₂	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$	6,4
Аммиак (гидроксид)	NH ₄ OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = 1,76 \cdot 10^{-4}$	4,2
Ортоборная кислота	H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Ортофосфорная кислота	H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	27
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	20
Сероводородная кислота	H ₂ S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	0,07
Синильная кислота	HCN	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$	0,17
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$	1,3
Фтороводородная кислота	HF	$K = 7,2 \cdot 10^{-4}$	8,5

1. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочно-земельными металлами и Tl^+ , причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона. Остальные основания – слабые.
2. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона. Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} – довольно сильные, их сила уменьшается в этом ряду; основание $Mg(OH)_2$ – средней силы, а $Be(OH)_2$ – слабое.
3. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи $H-E$ и уменьшением отрицательного заряда E^{n-} .
Таким образом, в ряду HF , HCl , HBr , HI сила кислоты возрастает (HF – слабая кислота, хотя она и весьма активна во многих реакциях, например, растворяет стекло, кварц!); однако HF все же сильнее, чем H_2O и тем более чем N_3N .
4. В случае кислородных кислот общей формулы H_nXO_m можно сформулировать несколько правил:

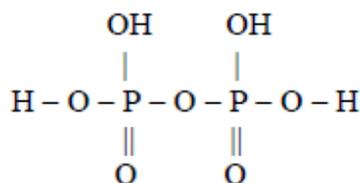
а) отношение последовательных констант диссоциации многоосновных кислот $\frac{K_n}{K_{n-1}}$ составляет 10^{-4} – 10^{-5} . Например, для фосфорной кислоты $\frac{K_2}{K_1} = \frac{6,3}{7,4} \cdot 10^{-5}$ и $\frac{K_3}{K_2} = \frac{4,4}{6,3} \cdot 10^{-5}$;

б) сила кислоты увеличивается с ростом $(m - n)$ в формуле кислоты, что объясняется оттягиванием электронной плотности на атомы кислорода, несвязанные с атомами водорода, что увеличивает полярность связи $H - O -$.

Например, в $HClO_4$, HNO_3 , H_3PO_4 и H_3BO_3 величина $(m - n)$ равна 3, 2, 1 и 0 соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается (K_1 от 10^{10} в $HClO_4$ до примерно 10^{-10} в H_3BO_3);

в) при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома. Например, H_3AsO_3 – слабая кислота, H_3SbO_3 – амфотерное соединение, H_3BiO_3 – почти не проявляет кислотных свойств, и лучше говорить, что $Bi(OH)_3$ – слабое основание.

Естественно, что эти формальные правила имеют многие исключения. Например, при сравнении силы кислот и оснований этим способом необходимо, чтобы они имели одинаковые структурные формулы. Так, пиррофосфорная кислота $H_4P_2O_7$ имеет $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$; только переход от K_2 к K_3 подчиняется правилу 4а. Это связано с тем, что в молекуле имеется два эквивалентных атома фосфора и, соответственно, две пары эквивалентных атомов водорода, что и приводит к нарушению формального правила (хотя, по существу, между двумя парами атомов все же приблизительно выполняется правило 4а: $K_3/K_1 \approx 10^{-5}$ и $K_4/K_2 \approx 10^{-7}$):



Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Кажущиеся степени диссоциации 0,1 М растворов CaCl₂ и AlCl₃ приблизительно одинаковые. Какой раствор будет замерзать при более низкой и кипеть при более высокой температуре?
2. Раствор KCl, моляльность которого равна 1 моль/кг, замерзает при -3,36 °С. Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации (%).
3. Чему равен изотонический коэффициент для растворов бинарных электролитов при следующих значениях степени диссоциации: 1,0 %; 0,5 %; 75,0 %?
4. Чему равен изотонический коэффициент 0,1 н раствора сульфата цинка, если экспериментально найденная степень диссоциации равна 40 %.

Водородный показатель. Гидролиз солей

План:

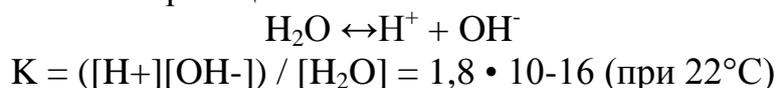
1. Электролитическая диссоциация воды
2. Водородный показатель рН
3. Гидролиз солей

Опорные слова и выражения: ионное произведение воды, гидролиз солей, водородный показатель рН, степень гидролиза

Ионное произведение воды

Ионное произведение воды — произведение концентраций (точнее активностей) ионов водорода Н⁺ и ионов гидроксила ОН⁻ в воде или в водных растворах: К_В = [Н⁺] [ОН⁻]

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:



В знаменателе дроби - концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г.

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей}$$

Тогда

$$K = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

или $([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = 1 \cdot 10^{-14}$ (ионное произведение воды)

pH раствора

Величина pH используется для характеристики кислотности раствора. Если концентрация ионов водорода равна $[\text{H}^+]$, то

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

В чистой воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

В кислых растворах

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ и } \text{pH} < 7$$

например, в 10^{-3} М растворе HCl

$$\text{pH} = 3$$

В щелочных растворах

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \text{ и } \text{pH} > 7$$

например, в 10^{-2} М растворе NaOH

$$\text{pOH} = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 2 = 1,7$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,7 = 12,3$$

Водородный показатель pH. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- – основных. Кислотность или щелочность водных растворов может быть охарактеризована концентрацией ионов $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$. Для удобства вместо концентраций используют их отрицательные логарифмы:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \text{ и } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (6.23)$$

Для чистой воды $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ и $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. Это нейтральная среда и нейтральные растворы. Если в растворе $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$ – это кислые растворы; в случае если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, то $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$ – это щелочные растворы. Очевидно, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (6.24)$$

Таким образом, можно сказать, что в шкале pH от 0 до 7 – кислые, а от 7 до 14 – щелочные растворы.

Концентрации ионов H^+ и OH^- , кислотность и щелочность растворов определяют либо с помощью химических индикаторов – органических веществ, которые изменяют свою окраску в определенном интервале pH, либо с помощью специальных приборов – pH – метров. Например, лакмус имеет красную окраску при $\text{pH} < 5$, а синюю – при $\text{pH} > 8$; от 5 до 8 – диапазон

перехода рН. В табл. 6.4 приведены характеристики наиболее часто встречающихся индикаторов.

Таблица 6.4

Индикаторы кислотности водных растворов

Индикатор	Интервал перехода рН	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Лакмус	5 ÷ 8	красная	синяя
Фенолфталеин	8,3 ÷ 10,0	бесцветная	красная
Метилловый фиолетовый	0 ÷ 3	желто-зеленая	фиолетово-голубая
Метилловый оранжевый	3,1 ÷ 4,4	красная	желтая

Пример 19. Определить рН и рОН 0,005 М раствора Ca(OH)₂.

Решение. Так как щелочь двухосновная, то $[\text{OH}^-] = 2\text{Щелочи} = 0,01$ моль/л.

Найдем $[\text{H}^+]$ по формуле (6.21):

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-12} = 12$, $\text{pOH} = K_{\text{в}} - \text{pH} = 14 - 12 = 2$.
или $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2$. Раствор щелочной.

Произведение растворимости

подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится иметь дело с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита.

Труднорастворимые электролиты при растворении полностью диссоциируют на ионы (в растворе нет нейтральных молекул).

Например, для труднорастворимого соединения Ag₂CO₃ можно записать следующий обратимый процесс:



а соответствующая ему константа равновесия будет называться **произведением растворимости**:

$$K = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР Ag}_2\text{CO}_3.$$

Этот процесс является гетерогенным, поэтому константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента.

Правила записи выражений для произведения растворимости ничем не отличаются от правил записи любых выражений для K_p .

Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту, при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

ПР тесно связано с растворимостью (S моль/л). Так, для электролитов, имеющих катионы и анионы одинакового заряда (AgCl , PbS и др.),

очевидно

$$S = \sqrt{\text{ПР}}, \quad \text{а} \quad \text{ПР} = S^2. \quad (6.25)$$

В общем случае разных зарядов катиона (n^+) и аниона (m^-)

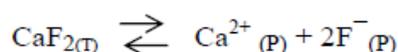
$$S = m+n \sqrt{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}, \quad \text{или} \quad \text{ПР} = m^m \cdot n^n \cdot S. \quad (6.26)$$

Очевидно, что ПР, кроме того, можно найти по термодинамическим

данным, так как
$$\text{ПР} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{298}}{RT}\right). \quad (6.27)$$

Пример 20. ПР (CaF_2) = $3,9 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость CaF_2 в воде (в грамах на литр и в моль на литр)?

Решение. Равновесие растворения описывается уравнением



Из каждого моля растворившегося CaF_2 в растворе появляются 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^- . Поэтому, обозначая растворимость фторида кальция, выраженную в моль на литр через X , молярные концентрации Ca^{2+} и F^- в растворе можно записать следующим образом: $[\text{Ca}^{2+}] = X$ и $[\text{F}^-] = 2X$. Выражение для произведения растворимости в данном случае имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2.$$

Подставляя в него $[\text{Ca}^{2+}] = X$ и $[\text{F}^-] = 2X$, находим $\text{ПР} = X(2X)^2 = 4X^3 = 3,9 \cdot 10^{-11}$.

Отсюда
$$X = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{CaF}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Следовательно, растворимость CaF_2 , выраженная в моль/л, равна $2,1 \cdot 10^{-4}$. Поскольку молярная масса CaF_2 равна 78,1 г/моль, то растворимость CaF_2 , выраженная в г/литр, составит $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л \cdot 78,1 г/моль = $1,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Пример 21. Какова растворимость (S) Ag_2CO_3 , если ПР (Ag_2CO_3) = $8,2 \cdot 10^{-12}$? Как изменится растворимость при добавлении в 1 литр насыщенного раствора 10,6 г Na_2CO_3 ? Какое количество Ag_2CO_3 выпадет при этом в осадок?

Решение. Растворимость найдем по формуле (6.26):

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,7 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1^1}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

При растворении 10,6 г Na_2CO_3 в 1 л раствора добавляется $10,6/106 = 0,1$ моль ионов CO_3^{2-} . Если считать, что объем раствора при этом не изменяется, и учесть, что концентрация

CO_3^{2-} до растворения Na_2CO_3 пренебрежимо мала, то равновесное значение $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1$ моль/л. Отсюда можно найти новую концентрацию Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot 0,1 = 6,7 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Это соответствует вдвое меньшей концентрации Ag_2CO_3 , т. е. растворимость стала $S = 4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а из 1 л раствора выпало в осадок $1,19 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-6} = 1,149 \cdot 10^{-4}$ моль, или 0,32 г Ag_2CO_3 .

Полученные результаты показывают, что при добавлении в насыщенный раствор одноименного иона в концентрации, значительно превышающей первоначальную, труднорастворимое вещество практически полностью выпадает в осадок. Этот эффект (выпадение осадка из насыщенного раствора при добавлении одноименного иона) носит название "**высаливание**". Он используется для извлечения ценных компонентов из растворов.

Из выражения для ПР следует, что при увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка, так как величина ПР не зависит от концентрации. Таким образом, **условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.**

Пример 22. Будет ли образовываться осадок при смешении 0,1 л раствора нитрата свинца с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М и 0,4 л раствора сульфата натрия с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$ М? Если да, то сколько граммов?

Решение. Возможными продуктами реакции являются PbSO_4 и NaNO_3 . Соли натрия относятся к хорошо растворимым соединениям, однако PbSO_4 имеет ПР = $1,6 \cdot 10^{-8}$. Чтобы определить, будет ли происходить осаждение PbSO_4 , следует вычислить произведение концентраций ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} и сопоставить полученный результат с ПР.

При смешении двух растворов полный объем становится равным $0,1 + 0,4 = 0,5$ л. Число моль Pb^{2+} , содержащихся в 0,1 л раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М, равно $0,1 \text{ л} \cdot (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль.

Концентрация Pb^{2+} в 0,5 л смеси растворов должна быть равна

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ М. Число моль } \text{SO}_4^{2-} \text{ в } 0,4 \text{ л исходного раствора}$$

Na_2SO_4 равно

$$0,4 \text{ л} \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Следовательно, $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 0,5 л смеси растворов должна быть равна

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (4,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-6}.$$

Поскольку произведение концентраций ионов $2,4 \cdot 10^{-6}$ больше ПР, в смеси растворов должно происходить осаждение PbSO_4 .

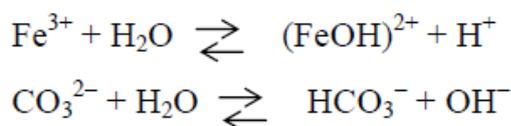
Чтобы определить, какое количество PbSO_4 выпадет в осадок, определим концентрацию ионов Pb^{2+} в растворе:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПП}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

В 0,5 л содержится в 2 раза меньше — $2 \cdot 10^{-4}$ моль. Следовательно, в осадок выпадет $3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль или $m = n \cdot M = 10^{-4} \cdot 393 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ г.

Гидролиз (от Гидро... и греч. *lysis* — разложение, распад) реакция ионного обмена между различными веществами и водой. В общем виде гидролиз можно представить уравнением: Равновесие в процессе гидролиза солей подчиняется Действующим масс закону. Если в результате гидролиза образуется нерастворимое или легколетучее вещество, гидролиз идёт практически до полного разложения исходной соли. В остальных случаях гидролиз солей проходит тем полнее, чем слабее соответствующая соли кислота или основание. Если гидролизу подвергается соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, например KCN, раствор имеет щелочную реакцию; это объясняется тем, что анион слабой кислоты частично связывает образовавшиеся при диссоциации воды ионы H^+ и в растворе остаётся избыток ионов OH^- : $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$. Количественной характеристикой гидролиза солей может служить степень гидролиза (α), определяемая отношением концентрации гидролизованной части молекул к общей концентрации данной соли в растворе; в большинстве случаев она невелика. Так, в 0,1 молярных растворах ацетата натрия CH_3COONa или хлорида аммония NH_4Cl при 25°C $\alpha = 0,01\%$, а для ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $\alpha = 0,5\%$. С повышением температуры и разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается. Гидролиз солей лежит в основе многих важных процессов в химической промышленности и лабораторной практике. Частичный гидролиз трёхкальциевого силиката является причиной выделения свободной извести при взаимодействии портландцемента с водой (Цемент). Благодаря гидролизу возможно существование буферных систем (Буферные системы), способных поддерживать постоянную кислотность среды. Такие растворы имеют и очень важное физиологическое значение — постоянная концентрация ионов H^+ необходима для нормальной жизнедеятельности организма. С гидролиза солей связан ряд геологических изменений земной коры и образование минералов, формирование природных вод и почв.

При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:

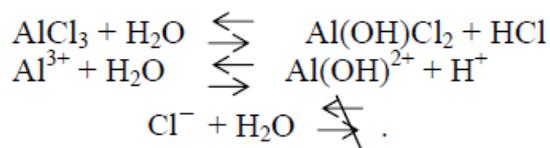


При этом изменяется рН раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название **гидролиз**, или, применительно к любому растворителю, **сольволиз**.

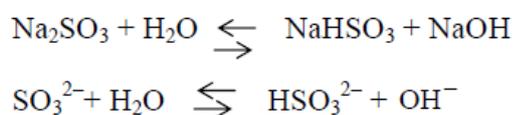
Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион или оба вместе – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется рН среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются.

Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и др.) и сильно поляризуемые анионы (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы (Na^+ , Ca^{2+} ...) и слабо поляризуемые анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ...) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты (о силе кислот и оснований см. тему: Диссоциация кислот, оснований и солей. Обменные реакции в растворах электролитов). Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом:

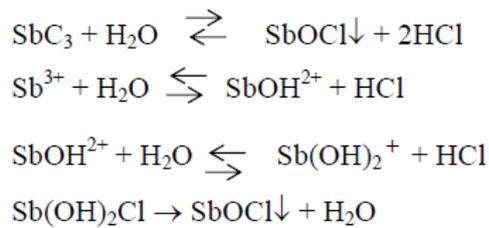
1. *Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты* проходит по катиону, при этом может образоваться слабое основание или основная соль и рН раствора уменьшится:



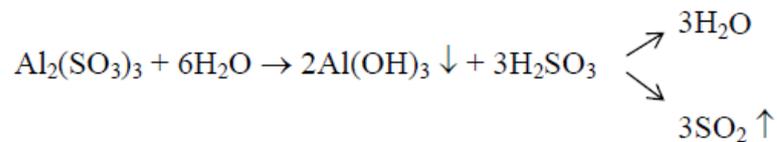
2. *Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания* проходит по аниону, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль и рН раствора увеличится:



Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону, не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

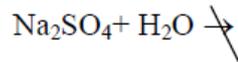


3. *Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты* обычно проходит нацело с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания:

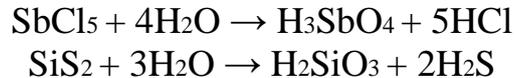


Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется H^+ , при гидролизе аниона $-\text{OH}^-$, далее происходит образование из них H_2O (с выделением энергии), что и смещает равновесие гидролиза вправо.

4. *Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты* не протекает:



Особый случай гидролиза – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (т. е. кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион.

Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

Количественные характеристики гидролиза. Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью $\alpha_{\text{г}}$ (доля гидролизованных единиц) и константой $K_{\text{г}}$. При этом $K_{\text{г}}$ можно выразить через $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{д}}$ слабой кислоты ($K_{\text{д.к-ты}}$) или основания ($K_{\text{д.осн}}$). Например, для гидролиза аниона

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.к-ты}}}; \quad (6.28)$$

для катиона:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.осн}}}. \quad (6.29)$$

Для соли слабого основания и слабой кислоты:

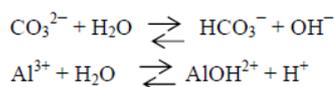
$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.осн}} \cdot K_{\text{д.к-ты}}}. \quad (6.30)$$

Между $K_{\text{г}}$ и $\alpha_{\text{г}}$ существует такая же связь, как между $K_{\text{д}}$ и $\alpha_{\text{д}}$:

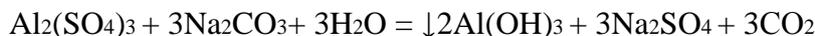
$$\alpha_{\text{г}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C}}. \quad (6.31)$$

Пример 23. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 выпадает осадок и выделяется газ. Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящих процессов.

Решение. В растворах $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 , взятых порознь, устанавливается равновесие:



и гидролиз этих солей ограничивается практически этой первой стадией. Если смешать растворы этих солей, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O , равновесие смещается вправо и гидролиз идет до конца:



Пример 24. Добавлением каких из приведенных веществ можно уменьшить гидролиз соли Na_2CO_3 : а) HCl , б) $NaOH$, в) Na_2S ?

Решение. Запишем ионное уравнение гидролиза:



Поскольку процесс гидролиза является обратимым, то в соответствии с законом действия масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. В присутствии щелочи концентрация OH^- -ионов возрастает, равновесие смещается влево и гидролиз подавляется. При добавлении кислоты происходит связывание OH^- - и H^+ -ионов в воду и равновесие смещается вправо, гидролиз усиливается. Следовательно, уменьшить гидролиз Na_2CO_3 можно добавлением $NaOH$ и Na_2S

(так как раствор соли Na_2S имеет за счет гидролиза щелочную среду):



Пример 25. Указать, не производя вычислений, какая из двух солей – Na_2SO_3 или Na_2CO_3 сильнее гидролизуется?

Решение. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо сравнить константы диссоциации кислот – H_2SO_3 и H_2CO_3 . Из табл. 6.3 следует, что H_2SO_3 является более

сильной кислотой ($K = 1,7 \cdot 10^{-2}$), чем H_2CO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Следовательно, Na_2CO_3 гидролизуется в большей степени, чем Na_2SO_3 .

Пример 26. Определить α_{Γ} , K_{Γ} и pH 0,01N раствора $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 6.3).

Решение. Запишем уравнение гидролиза



Так как NaOH – сильное основание, а CH_3COOH – слабая кислота, то среда будет щелочная. Найдем константу гидролиза по формуле (6.28)

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.к-ты}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,556 \cdot 10^{-9}.$$

Найдем степень гидролиза по формуле (6.31)

$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{0,556 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 2,36 \cdot 10^{-4}.$$

Для нахождения pH рассчитаем концентрацию ионов OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \alpha_{\Gamma} \cdot C_{\text{M}} = 2,36 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

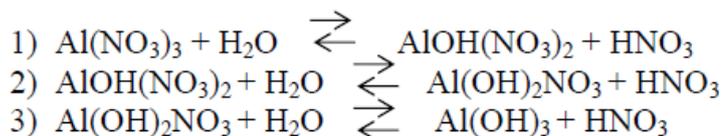
Определим $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,36 \cdot 10^{-6} = 2,24$.

Определим, далее, по формуле (6.24) кислотность

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,24 = 11,76.$$

Среда действительно сильно щелочная.

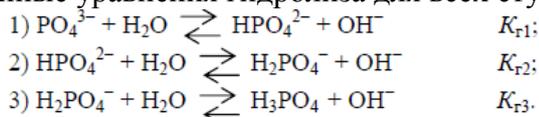
В случае гидролиза солей многовалентных кислот и оснований, в принципе, нужно учитывать гидролиз по второй, третьей, и т. д. ступеням. Например, в случае гидролиза нитрата алюминия процесс гидролиза идет по трем ступеням:



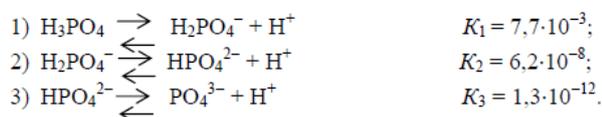
Однако обычно достаточно учета гидролиза по первой ступени, так как $K_{\text{д. к-ты}}$ и $K_{\text{д.осн}}$, подставляемые в формулы (6.28–6.30), отличаются для последовательных ступеней диссоциации в десятки и сотни тысяч раз.

Пример 27. Рассчитать константы и степени гидролиза для 0,1M раствора K_3PO_4 . Нужно ли учитывать 2-ю и 3-ю степени гидролиза? Определить pH раствора.

Решение. Дана соль сильного основания и слабой кислоты, значит, гидролиз идет только по аниону. Запишем ионные уравнения гидролиза для всех ступеней гидролиза:



Роль слабой кислоты для первой ступени играет ион HPO_4^{2-} , для второй – H_2PO_4^- – и для третьей – H_3PO_4 ; соответственно константа диссоциации кислоты для первой ступени будет K_3 , для второй – K_2 и для третьей – K_1 (см. табл. 6.3):



Тогда, в соответствии с формулой (6.28),

$$K_{r1} = \frac{K_B}{K_{Д,3}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}; \quad K_{r2} = \frac{K_B}{K_{Д,2}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 0,161 \cdot 10^{-6};$$

$$K_{r3} = \frac{K_B}{K_{Д,1}} = \frac{10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 0,13 \cdot 10^{-11}.$$

Степень гидролиза рассчитываем по формуле (6.31), учитывая, что $C_1 = C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,1$; $C_2 = C(\text{HPO}_4^{2-}) = \alpha_r^1 \cdot C_1$; $C_3 = C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \alpha_r^2 \cdot C_2$;

$$\alpha_{r1} = \sqrt{\frac{K_{r1}}{C_1}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 2,8 \cdot 10^{-2}, \quad \text{т. е. } 2,8 \%;$$

$$C_2 = \alpha_r^1 \cdot C_1 = 0,49 \cdot 0,1 = 0,049.$$

$$\text{Отсюда } \alpha_{r2} = \sqrt{\frac{K_{r2}}{C_2}} = \sqrt{\frac{0,161 \cdot 10^{-6}}{0,049}} = 1,25 \cdot 10^{-3}, \quad \text{т. е. } 0,125 \%;$$

$$C_3 = \alpha_r^2 \cdot C_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,049 = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Отсюда } \alpha_{r3} = \sqrt{\frac{K_{r3}}{C_3}} = \sqrt{\frac{0,13 \cdot 10^{-11}}{6,1 \cdot 10^{-5}}} = 1,46 \cdot 10^{-7}, \quad \text{т. е. } 1,46 \cdot 10^{-9} \%.$$

Проведенные расчеты показывают, что действительно вклад второй и третьей ступеней незначителен. Поэтому при расчете рН используем данные по первой ступени:

$$[\text{OH}^-] = \alpha_r^1 \cdot C_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}, \quad \text{откуда } \text{pOH} = -\lg 2,8 \cdot 10^{-3} = 2,55.$$

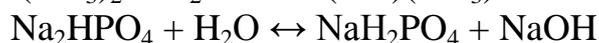
Окончательно получаем $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,45$.

Определение гидролиза

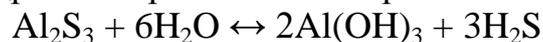
Гидролиз - это химическая реакция ионного обмена между водой и растворённым в ней веществом с образованием слабого электролита. (В общем случае обменное взаимодействие растворённого вещества с растворителем носит название - сольволиз).

В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением рН раствора.

Большинство реакций гидролиза - обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

- 1) свойств ионов, образующих соль;
- 2) внешних факторов.

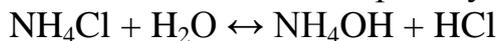
Отсутствие гидролиза в растворах

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.) гидролизу не подвергаются, т.к. ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких

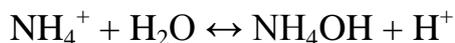
солей имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} = 7$). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

Гидролиз по катиону

Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:

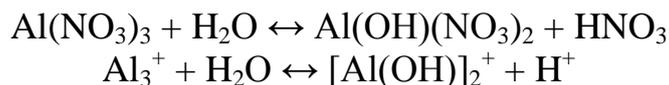


В ионной форме:

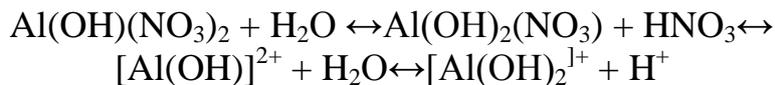


Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

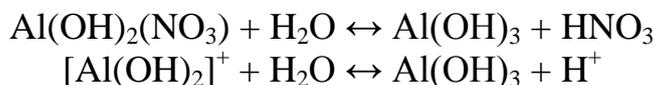
1 ступень:



2 ступень:



3 ступень:



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.)

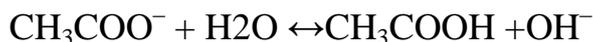
При гидролизе по катиону реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

Гидролиз по аниону

Соли, образованные сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой гидролизуются по аниону:

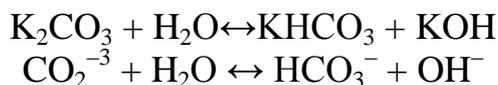


В ионной форме:

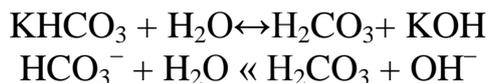


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 ступень:



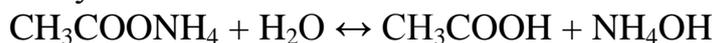
2 ступень:



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^- , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз по катиону и аниону

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются 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.

Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации (KD).

Если $\text{KD}(\text{основания}) > \text{KD}(\text{кислоты})$, то $\text{pH} > 7$;

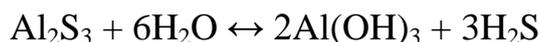
если $\text{KD}(\text{основания}) < \text{KD}(\text{кислоты})$, то $\text{pH} < 7$.

В случае гидролиза $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

$$\text{KD}(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}; \text{KD}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной ($\text{pH} = 7-8$).

Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:



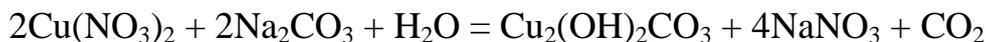
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в виде водных растворов, может быть получен только "сухим способом", например, из элементов при высокой температуре:



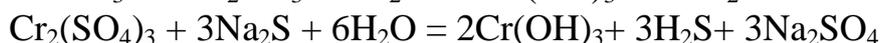
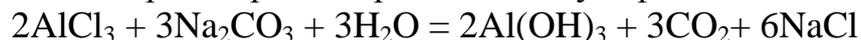
и должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги.

Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов



А также реакции взаимодействия солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} (*При взаимодействии водных растворов солей трёхвалентного железа с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция: $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



Количественные характеристики реакции гидролиза

Степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр.}}$) - отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах):

$$\alpha_{\text{гидр.}} = ([\text{C}]_{\text{гидр.}} / [\text{C}]_{\text{раств.}}) \cdot 100\%$$

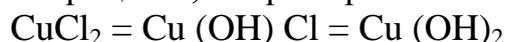
Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание) (в определённых равных условиях).

Равновесие в процессе гидролиза солей подчиняется действующим масс закону. Если в результате гидролиза образуется нерастворимое или легколетучее вещество, гидролиз идёт практически до полного разложения исходной соли. В остальных случаях гидролиз солей проходит тем полнее, чем слабее соответствующая соли кислота или основание.

Если гидролизу подвергается соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, например KCN, раствор имеет щелочную реакцию; это объясняется тем, что анион слабой кислоты частично связывает образовавшиеся при диссоциации воды ионы H^+ и в растворе остаётся избыток ионов OH^- ;

Раствор соли сильной кислоты и слабого основания, например NH_4Cl , — кислый

Если заряд катиона (или аниона) соли больше единицы, то гидролиз часто приводит к образованию кислых (или основных) солей в качестве продуктов первой ступени процесса, например:



Количественной характеристикой гидролиза солей может служить степень гидролиза(α), определяемая отношением концентрации гидролизованной части молекул к общей концентрации данной соли в растворе; в большинстве случаев она невелика. Так, в 0,1 молярных растворах ацетата натрия CH_3COONa или хлорида аммония NH_4Cl при $25^\circ C$ $\alpha = 0,01\%$, а для ацетата аммония CH_3COONH_4 $\alpha = 0,5\%$. С повышением температуры и разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Гидролиз солей лежит в основе многих важных процессов в химической промышленности и лабораторной практике. Частичный гидролиз трёхкальциевого силиката является причиной выделения свободной извести при взаимодействии портландцемента с водой. Благодаря гидролизу возможно существование буферных систем, способных поддерживать постоянную кислотность среды. Такие растворы имеют и очень важное физиологическое значение — постоянная концентрация ионов H^+ необходима для нормальной жизнедеятельности организма. С гидролизом солей связан ряд геологических изменений земной коры и образование минералов, формирование природных вод и почв.

Гидролиз органических соединений — расщепление органического соединения водой с образованием двух или более веществ. Обычно гидролиз осуществляется в присутствии кислот (кислотный гидролиз) или щелочей (щелочной гидролиз). Гидролитическому расщеплению чаще всего подвергаются связи атома углерода с другими атомами (галогенами, кислородом, азотом и др.). Так, щелочной гидролиз галогенидов служит методом получения (в том числе и промышленного) спиртов и фенолов.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Сколько граммов гидроксида калия содержится в 10 дм³ раствора, водородный показатель которого равен 11?

2. Водородный показатель (pH) одного раствора равен 2, а другого - 6. В 1 дм³ какого раствора концентрация ионов водорода больше и во сколько раз?
3. Укажите реакцию среды и найдите концентрацию [H⁺] и [OH⁻]-ионов в растворах, для которых pH равен: а) 1,6; б) 10,5.
4. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: а) Ni(NO₃)₂ и Na₂SO₃; б) FeCl₃, Na₂CO₃ и KCl; в) AlCl₃, K₂CO₃ и NaNO₃; г) K₂S, ZnSO₄ и NaCl; д) NaClO, ZnCl₂ и K₂SO₄; е) Pb(NO₃)₂, KCN и NaNO₃; ж) Na₃PO₄, CuSO₄ и CH₃COOK; з) BaS, FeSO₄ и NaCN; и) K₂SO₃, NH₄NO₃ и KCl. Какое значение pH имеют растворы этих солей (больше или меньше 7)?
5. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов: а) Na₂S и AlCl₃; б) K₂SO₃ и Al(NO₃)₃; в) Cr(NO₃)₃ и K₂CO₃; г) FeCl₃ и Na₂S.

VIII- тема Окислительно-восстановительные реакции.

План:

1. Значение окислительно-восстановительных реакций
2. Типы окислительно-восстановительных реакций
3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Опорные слова и выражения: окислительно-восстановительные реакции, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, окислитель, 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

Восстановлением 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 NaH , 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: $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{B}_4^{+3}\text{O}_7^{-2}$; $\text{K}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}_4^{-2}$; $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$; $\text{K}_2^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2}$

Реакции без и с изменением степени окисления

Существует два типа химических реакций:

А Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

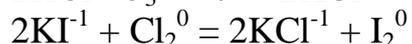
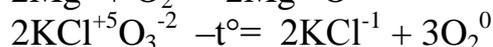
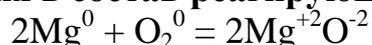
Реакции присоединения $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3$

Реакции разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-t^\circ} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

Реакции обмена $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl}^- + \text{KNO}_3$

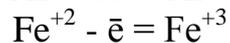
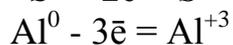
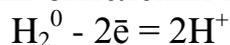
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

В Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:

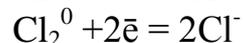
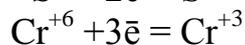
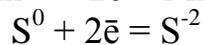
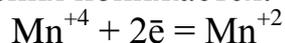


Такие реакции называются окислительно - восстановительными.

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 завершен 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 (H₂S); оксид серы (IV) (SO₂); сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли.

Галогеноводородные кислоты и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃.

Азотистая кислота HNO₂; аммиак NH₃; гидразин NH₂NH₂; оксид азота(II) (NO).

Катод при электролизе.

Окислители

Галогены.

Перманганат калия(KMnO₄); манганат калия (K₂MnO₄); оксид марганца (IV) (MnO₂).

Дихромат калия (K₂Cr₂O₇); хромат калия (K₂CrO₄).

Азотная кислота (HNO₃).

Серная кислота (H₂SO₄) конц.

Оксид меди(II) (CuO); оксид свинца(IV) (PbO₂); оксид серебра (Ag₂O); пероксид водорода (H₂O₂).

Хлорид железа(III) (FeCl₃).

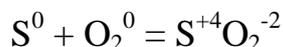
Бертолле́това соль (KClO₃).

Анод при электролизе.

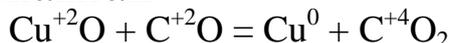
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

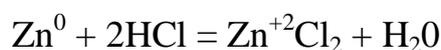
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



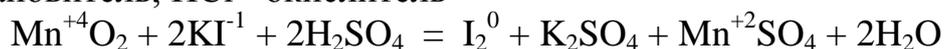
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

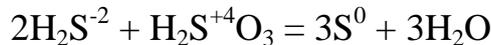


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



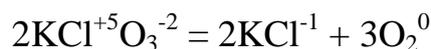
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

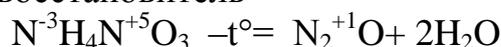


Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

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

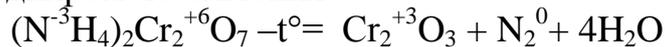


N⁺⁵ - окислитель; N⁻³ - восстановитель



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.



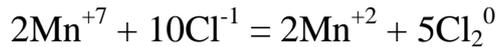
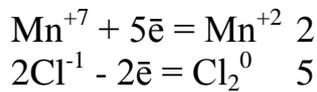
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



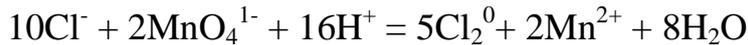
4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.



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:



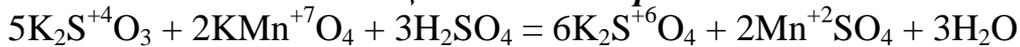
(для уравнивания ионной полуреакции используют H^+ , OH^- или воду)

Типичные реакции окисления-восстановления

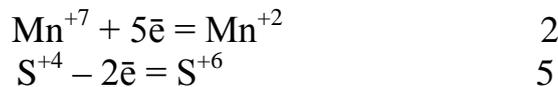
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

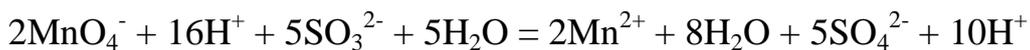
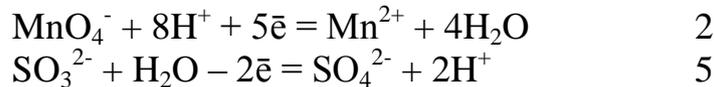
Реакции в кислой среде



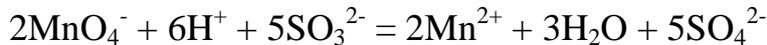
электронный баланс



метод полуреакций

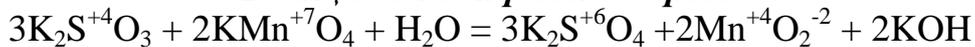


Или

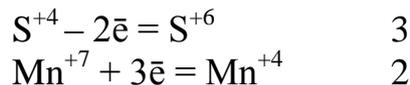


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

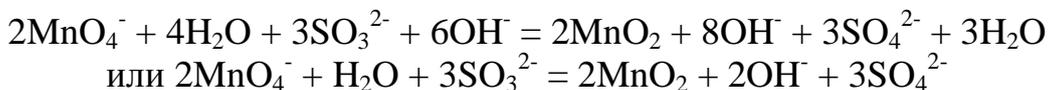
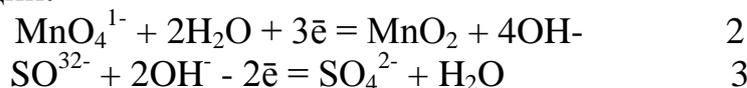
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

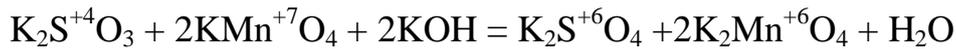


метод полуреакций:

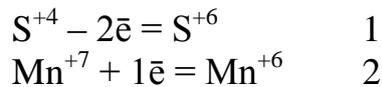


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

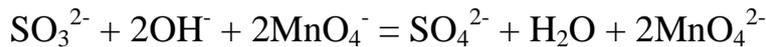
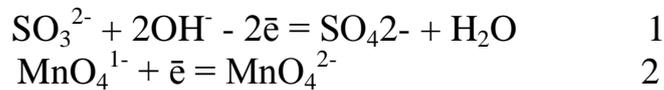
Реакции в щелочной среде



электронный баланс



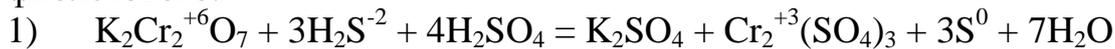
метод полуреакций:



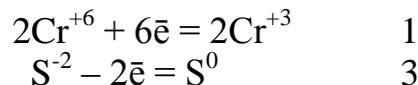
Таким образом, Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

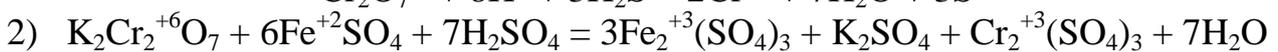
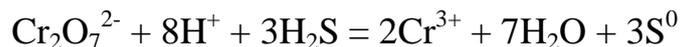
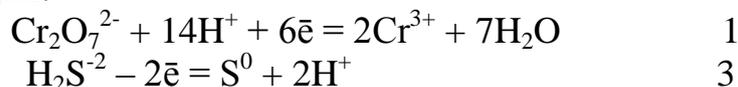
Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.



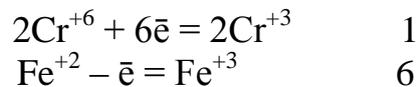
электронный баланс:



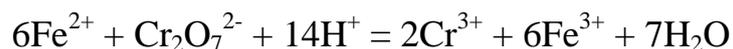
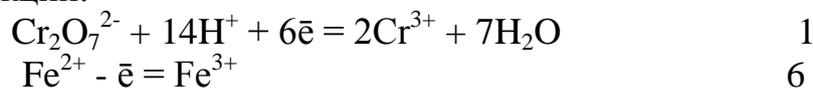
метод полуреакций:



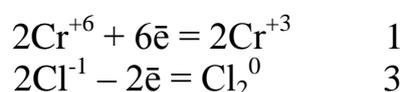
электронный баланс:



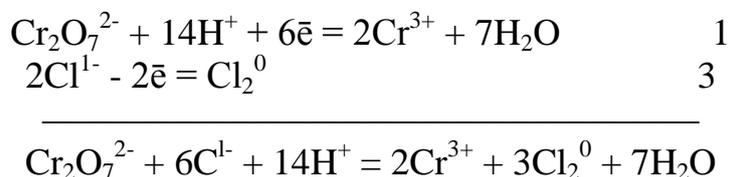
метод полуреакций:



электронный баланс:



метод полуреакций:

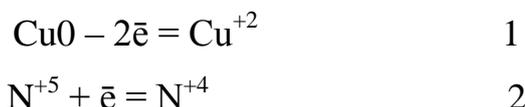


Окислительные свойства азотной кислоты

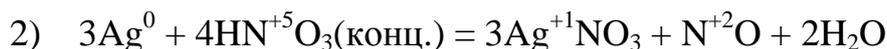
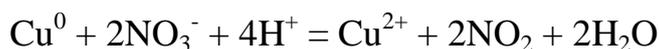
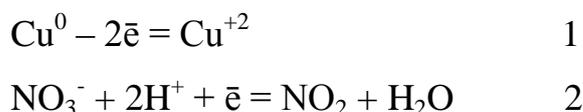
Окислителем в молекуле азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла - см. также тему "Азотная кислота") принимает от 1 до 8 электронов, образуя



электронный баланс:



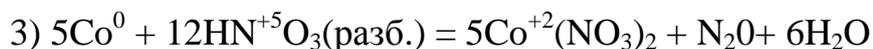
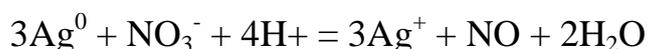
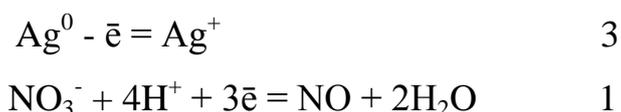
метод полуреакций:



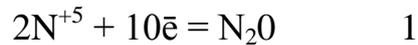
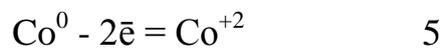
электронный баланс:



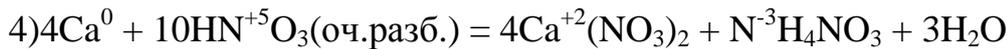
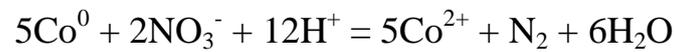
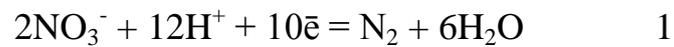
метод полуреакций:



электронный баланс:



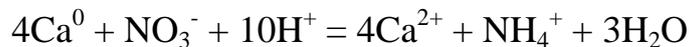
метод полуреакций:



электронный баланс:



метод полуреакций:



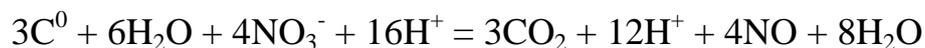
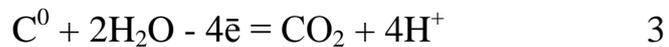
При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется, как правило, NO :



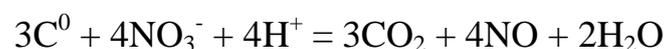
электронный баланс:



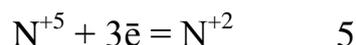
метод полуреакций:



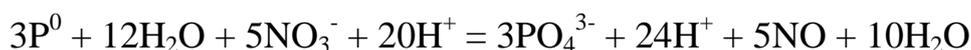
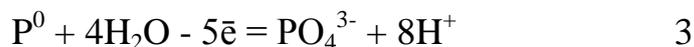
Или



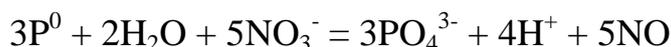
электронный баланс:



метод полуреакций:

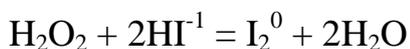


или

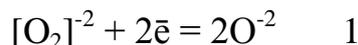
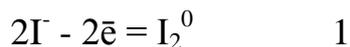


Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

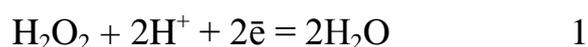
1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



электронный баланс:



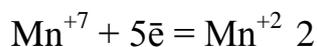
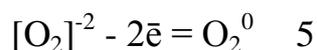
метод полуреакций:



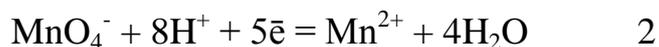
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.

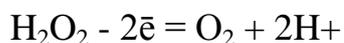


электронный баланс:



метод полуреакций:





5



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 \rightarrow сера \rightarrow диоксид серы \rightarrow сернистая кислота \rightarrow сульфит натрия \rightarrow 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.

IX- тема. Общие свойства металлов. Гальванические элементы. Коррозия металлов и методы её предотвращения. Электролиз и законы электролиза.

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, свойства металлов, электролиз, закон Фарадея, катод, электролиз с растворяющимся электродом, анод, электролиз расплавов, электролиз с нерастворяющимся электродом, электролиз растворов

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 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, гидроксил-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 самородок, 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 получение 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. Metallургию 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.

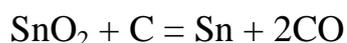
Все многообразие способов получения металлов можно классифицировать следующим образом: пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические процессы.

Пирометаллургические методы

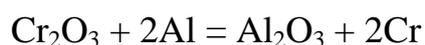
Пирометаллургия (от греч. *πύρ* — огонь и *Μεταλλουργία* — совокупность металлургических процессов, протекающих при высоких температурах. Пирометаллургия — основная и старейшая область металлургии. С древних времён до конца 19 в. производство металлов базировалось почти исключительно на пирометаллургических процессах.

Пирометаллургическим способом получают основную часть меди, свинца, никеля, титана и других важнейших металлов.

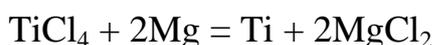
Сравнительно мало активные металлы (железо, цинк, свинец, медь и др.) получают из оксидов восстановлением углеродом. В этом случае метод называется карботермией. Особое значение карботермия имеет для получения сплавов на основе железа (чугуна и сталей).

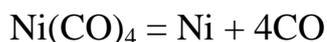


В качестве восстановителей в пирометаллургии используются некоторые металлы. Восстановление металлов из их соединений более активными металлами называется металлотермией. В качестве металлов-восстановителей применяются магний, кальций, алюминий и др., данные реакции протекают при высоких температурах. Если в качестве металла-восстановителя применяется порошкообразный алюминий, тогда процесс называется алюминотермией. Таким способом получают марганец, хром:

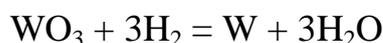
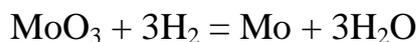


Некоторые металлы получают металлотермическим восстановлением хлоридов металлов. Например, титан получают главным образом восстановлением его тетрахлорида магнием (металлотермия):





Для получения некоторых металлов, например вольфрама, молибдена, кобальта, железа и др., в качестве восстановителя используется водород:

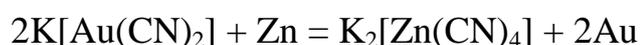
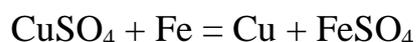
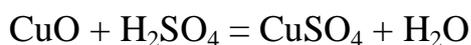
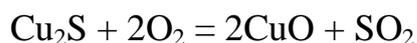


Гидрометаллургический метод

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.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Каждая такая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E_0 , (размерность - вольт, В). Чем больше E_0 , тем сильнее окислительная форма как окислитель и тем слабее восстановленная форма как восстановитель, и наоборот.

За точку отсчета потенциалов принята полуреакция: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$, для которой

$$E_0 = 0$$

Для полуреакций $\text{Me}^+ + \bar{e} = \text{Me}^0$, E_0 называется стандартным электродным потенциалом. По величине этого потенциала металлы принято располагать в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы присоединяют обратно электроны).

2. Каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его, т.е. восстанавливает ионы последующих

металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и сам превращаясь в ионы.

3. Только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (H), способны вытеснить его из растворов кислот (например, Zn, Fe, Pb, но не Cu, Hg, Ag).

Гальванические элементы

Гальванический элемент — химический источник электрического тока, основанный на взаимодействии двух металлов и/или их оксидов в электролите, приводящем к возникновению в замкнутой цепи электрического тока. Назван в честь Луиджи Гальвани. Переход химической энергии в электрическую энергию происходит в гальванических элементах.

Явление возникновения электрического тока при контакте разных металлов было открыто итальянским физиологом, профессором медицины Болонского университета (г. Болонья, Италия) — Луиджи Гальвани в 1786 году: Гальвани описал процесс сокращения мышц задних лапок свежепрепарированной лягушки, закреплённых на медных крючках, при прикосновении стального скальпеля. Наблюдения были истолкованы первооткрывателем как проявление «животного электричества».

Итальянский физик и химик Алессандро Вольта, заинтересовавшись опытами Гальвани, увидел совершенно новое явление — создание потока электрических зарядов. Проверив точку зрения Гальвани, А. Вольта проделал серию опытов и пришёл к выводу, что причиной сокращения мышц служит не «животное электричество», а наличие цепи из разных проводников в жидкости. В подтверждение — А. Вольта заменил лапку лягушки изобретённым им электрометром и повторил все действия. В 1800 году А. Вольта впервые публично заявляет о своих открытиях на заседании Лондонского королевского общества, что проводник второго класса (жидкий) находится в середине и соприкасается с двумя проводниками первого класса из двух различных металлов... Вследствие этого возникает электрический ток того или иного направления. Русский учёный Петров в 1802 году использовал гальванический элемент для построения электрической дуги

Каждые два металла, будучи погруженными в растворы их солей, которые сообщаются между собой посредством сифона, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент. Пластинки металлов, погруженные в растворы, называются электродами элемента.

Если соединить наружные концы электродов (полюсы элемента) проволокой, то от металла, у которого величина потенциала меньше, начинают перемещаться электроны к металлу, у которого она больше (например, от Zn к Cu). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и вызывает переход в раствор нового количества ионов — металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы — металл выделяется из раствора. Электрод, на котором протекает окисление,

называется анодом. Электрод, на котором протекает восстановление, называется катодом. В медно-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а медный – катодом.

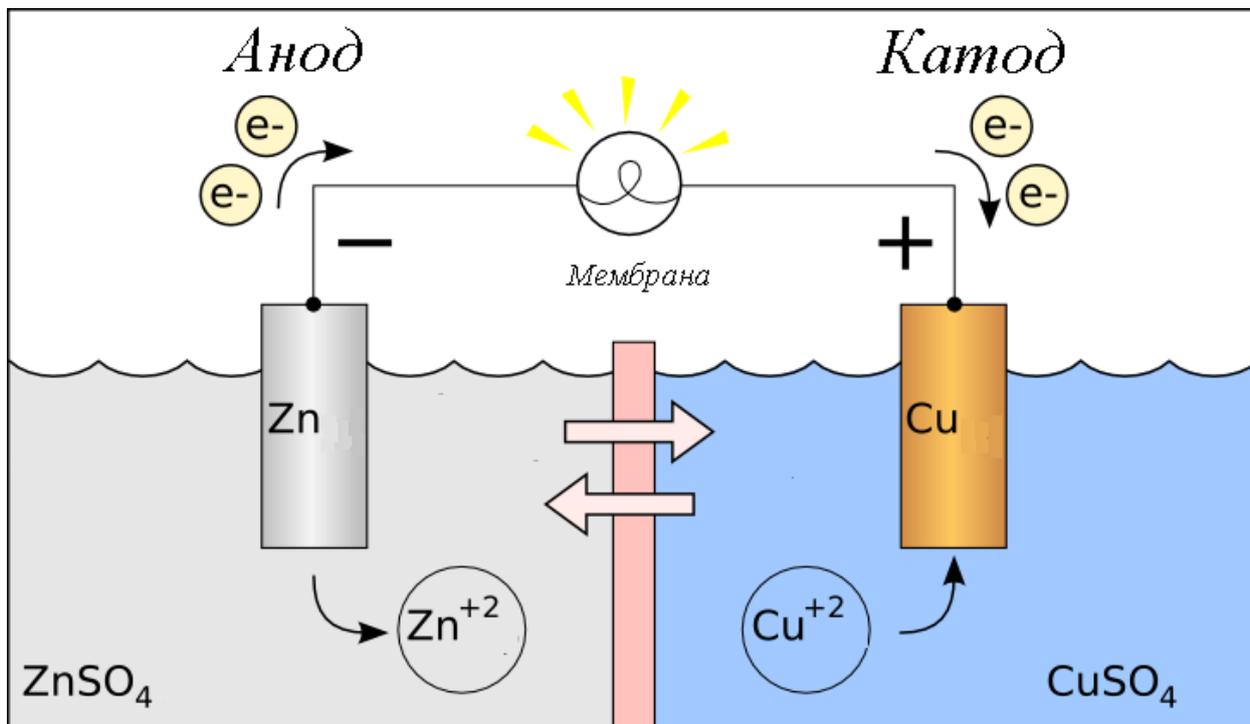
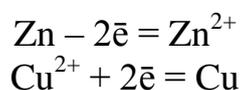
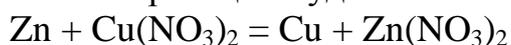


Рис. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Таким образом, в замкнутом гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла, не соприкасающимися непосредственно друг с другом. Атомы первого металла, отдавая электроны, превращаются в ионы, а ионы второго металла, присоединяя электроны, превращаются в атомы. Первый металл вытесняет второй из раствора его соли. Например, при работе гальванического элемента, составленного из цинка и меди, погруженных соответственно в растворы $Zn(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ у электродов происходят следующие процессы:



Суммируя оба процесса, получаем уравнение $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$, выражающее происходящую в элементе реакцию в ионной форме. Молекулярное уравнение той же реакции будет иметь вид:



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов двух его электродов. При определении его всегда вычитают из большего потенциала меньший. Например, электродвижущая сила (Э.д.с.) рассмотренного элемента равна:

Какую величину она будет иметь при условии, что металлы погружены в растворы, в которых концентрация ионов равна 1 г-ион/л. При других концентрациях растворов величины электродных потенциалов будут несколько иные. Их можно вычислить по формуле:

$$E = E_0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg C$$

или же сокращенно

$$E = E_0 + (0,058 / n) \cdot \lg C$$

где

E - искомый потенциал металла (в вольтах)

E₀ - его нормальный потенциал

n - валентность ионов металла

C - концентрация ионов в растворе (г-ион/л)

R—газовая универсальная постоянная(8,314 дж/мол-град);

T—абсолютная температура;

F—число Фарадея (96500 Кл/мол);

Пример:

Найти электродвижущую силу элемента (э. д. с.) образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 М раствор Zn(NO₃)₂ и медным электродом, опущенным в 2 М раствор Pb(NO₃)₂.

Решение

Вычисляем потенциал цинкового электрода:

$$E_{Zn} = -0,76 + (0,058 / 2) \lg 0,1 = -0,76 + 0,029 \cdot (-1) = -0,79 \text{ v}$$

Вычисляем потенциал свинцового электрода:

$$E_{Pb} = -0,13 + (0,058 / 2) \lg 2 = -0,13 + 0,029 \cdot 0,3010 = -0,12 \text{ v}$$

Находим электродвижущую силу элемента:

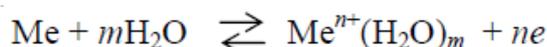
$$\text{Э. д. с.} = -0,12 - (-0,79) = 0,67 \text{ v}$$

Химические источники электрической энергии

Так как окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переносом заряда, то их можно осуществлять действием электрического тока и, наоборот, получать электрический ток за счет их протекания.

Понятие об электродном потенциале. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл—раствор за счет процессов растворения-осаждения металла

возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона,



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется *равновесным электродным потенциалом*.

Значение ϕ нельзя определить по абсолютной величине. Поэтому потенциалы всех электродов определяют по отношению к стандартному водородному полуэлементу (электроду) (см. рис. 7.1), потенциал которого принимают равным нулю: $\phi^0_{298} (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$. Он состоит из сосуда с 1 Н раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3$ кПа.

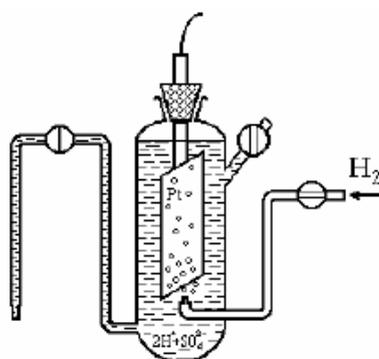


Рис. 7.1. Стандартный водородный электрод

На электроде устанавливается равновесие $2\text{H}^+_{\text{р-р}} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})}$. Нулевое значение ϕ^0 для этого электрода определяется и тем, что $\Delta G^0_f(\text{H}^+) = \Delta G^0_f(\text{H}_2) = 0$. Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, т. е. функции ΔH , ΔU , ΔG , ΔS , остается неизменным при постоянной температуре).

Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (т. е. ϕ^0_{298}) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н. Н. Бекетовым), а затем путем измерения ϕ^0_{298} установлен **ряд активности металлов** (ряд напряжений, табл. 7.1).

Таблица 7.1

Стандартные электродные потенциалы φ^0 некоторых металлов
(ряд напряжения)

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Mn ²⁺ /Mn	-1,180	2H ⁺ /H ₂	0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
K ⁺ /K	-2,924	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Cr ³⁺ /Cr	-0,740	Cu ²⁺ /Cu	+0,340
Ba ²⁺ /Ba	-2,900	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Ca ²⁺ /Ca	-2,870	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,790
Na ⁺ /Na	-2,714	Co ²⁺ /Co	-0,270	Ag ⁺ /Ag	+0,800
Mg ²⁺ /Mg	-2,370	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Al ³⁺ /Al	-1,700	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Pt ²⁺ /Pt	+1,190
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Pb ²⁺ /Pb	-0,127	Au ³⁺ /Au	+1,500
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,580	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Au ⁺ /Au	+1,700

Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298$ К; $[Me^{n+}] = 1$ моль/л) относительно стандартного водородного электрода, называется **стандартным электродным потенциалом** металла и обозначается φ^0 . Стандартный электродный потенциал является количественной характеристикой химической активности металла, т. е. его способности отдавать свои валентные электроны и переходить в раствор в виде ионов.

Чем меньше величина φ , тем сильнее выражена восстановительная активность металла.

Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала используется формула Нернста

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}], \quad (7.1)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла; n – число электронов, принимающих участие в процессе; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T – абсолютная температура (К).

Если в приведенном уравнении заменить постоянные числовыми значениями, то оно примет следующий вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 2,31 \lg[Me^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]. \quad (7.2)$$

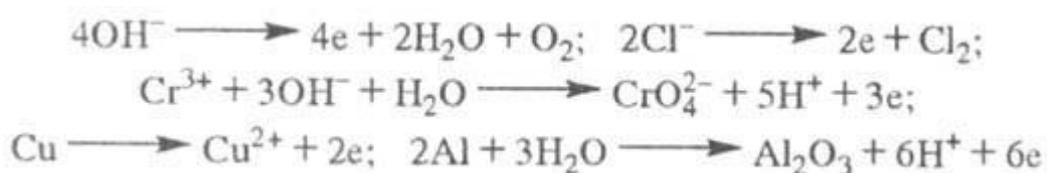
Задачи и вопросы для самоконтроля

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?

Электролиз и законы электролиза

Электролиз (от **Электро...** и греч. **lysis** — разложение, растворение, распад) совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами. На катоде катионы восстанавливаются в ионы более низкой степени окисления или в атомы, напр.: $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (e - электрон). Нейтральные молекулы могут участвовать в превращениях на катоде непосредственно или реагировать с продуктами катодного процесса, которые рассматриваются в этом случае как промежуточные вещества электролиза. На аноде происходит окисление ионов или молекул, поступающих из объема электролита или принадлежащих материалу анода; в последнем случае анод растворяется или окисляется. Например:



Электролиз включает два процесса: миграцию реагирующих частиц под действием электрического поля к поверхности электрода и переход заряда с частицы на электрод или с электрода на частицу. Миграция ионов определяется их подвижностью и числами переноса. Процесс переноса нескольких электрических зарядов осуществляется, как правило, в виде последовательности одноэлектронных реакций, т. е. постадийно, с образованием промежуточных

частиц (ионов или радикалов), которые иногда существуют некоторое время на электроде в адсорбированном состоянии.

Скорости электродных реакций зависят от состава и концентрации электролита, материала электродов, электродного потенциала, температуры, гидродинамических условий. Мерой скорости служит плотность тока - количество переносимых электрических зарядов через единицу площади поверхности электрода в единицу времени. Количество образующихся при электролизе продуктов определяется Фарадея законами. Для выделения 1 грамм-эквивалента вещества на электроде необходимо количество электричества, равное $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Если на каждом из электродов одновременно образуется несколько продуктов в результате ряда электрохимических реакций, доля тока (в %), идущая на образование продукта одной из реакций, называется выходом данного продукта по току.

В электродном процессе участвуют вещества, требующие для переноса заряда наименьшего электрического потенциала; это не те вещества, которые обуславливают перенос электричества в объеме раствора. Например, при электролизе водного раствора NaCl в миграции участвуют ионы Na^+ и Cl^- , однако на твердых катодах ионы Na^+ не разряжаются, а протекает энергетически более выгодный процесс разряда протонированных молекул воды: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Применение электролиза. Получение целевых продуктов путем электролиза позволяет сравнительно просто (регулируя силу тока) управлять скоростью и направленностью процесса, благодаря чему можно осуществлять процессы как в самых "мягких", так и в предельно "жестких" условиях окисления или восстановления, получая сильнейшие окислители и восстановители. Путем электролиза производят H_2 и O_2 из воды, Cl_2 из водных растворов NaCl, F_2 из расплава KF в KHF_2 .

Гидроэлектрометаллургия - важная отрасль металлургии цветных металлов (Cu, Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, Co, Cd, Zn); она применяется также для получения благородных и рассеянных металлов, Mn, Cr. Электролиз используют

непосредственно для катодного выделения металла после того, как он переведен из руды в раствор, а раствор подвергнут очистке. Такой процесс называется электроэкстракцией. Электролиз применяют также для очистки металла - электролитического рафинирования (электрорафинирование). Этот процесс состоит в анодном растворении загрязненного металла и в последующем его катодном осаждении. Рафинирование и электроэкстракцию проводят с жидкими электродами из ртути и амальгам (амальгамная металлургия) и с электродами из твердых металлов.

Электролиз расплавов электролитов - важный способ производства многих металлов. Так, например, алюминий-сырец получают электролизом криолит-глиноземного расплава ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$), очистку сырца осуществляют электролитическим рафинированием. При этом анодом служит расплав Al, содержащий до 35% Cu (для утяжеления) и потому находящийся на дне ванны электролизера. Средний жидкий слой ванны содержит BaCl_2 , AlF_3 и NaF , а верхний - расплавленный рафинированный Al и служит катодом. Электролиз расплава хлорида магния или обезвоженного карналлита - наиболее распространенный способ получения Mg. В промышленном масштабе электролиз расплавов используют для получения щелочных и щелочно-земельных металлов, Be, Ti, W, Mo, Zr, U и др.

К электролитическим способам получения металлов относят также восстановление ионов металла другим, более электро-отрицательным металлом. Выделение металлов восстановлением их водородом также часто включает стадии электролиз - электрохимическую ионизацию водорода и осаждение ионов металла за счет освобождающихся при этом электронов. Важную роль играют процессы совместного выделения или растворения несколько металлов, совместного выделения металлов и молекулярного водорода на катоде и адсорбции компонентов раствора на электродах. Электролиз используют для приготовления металлических порошков с заданными свойствами. Другие важнейшие применения Электролиз - гальванотехника, электросинтез, электрохимическая обработка металлов, защита от коррозии.

Электролизеры. Конструкция промышленных аппаратов для проведения электролитических процессов определяется характером процесса. В гидрометаллургии и гальванотехнике используют преимущественно так называемые ящичные электролизеры, представляющие собой открытую емкость с электролитом, в которой размещают чередующиеся катоды и аноды, соединенные соответствующими с отрицательными и положительными полюсами источника постоянного тока. Для изготовления анодов применяют графит, углеграфитовые материалы, платину, оксиды железа, свинца, никеля, свинец и его сплавы; используют малоизнашивающиеся титановые аноды с активным покрытием из смеси оксидов рутения и титана (оксидные рутениево-титановые аноды, или ОРТА), а также из платины и ее сплавов. Для катодов в большинстве электролизеров применяют сталь, в т. ч. с различными защитными покрытиями с учетом агрессивности электролита и продуктов электролиза, температуры и др. условий процесса. Некоторые электролизеры работают в условиях высоких давлений, например, разложение воды ведется под давлением до 4 МПа; разрабатываются электролизеры и для более высоких давлений. В современных электролизерах широко применяют пластические массы, стекло и стеклопластики, керамику.

Во многих электрохимических производствах требуется разделение катодного и анодного пространств, которое осуществляют с помощью диафрагм, проницаемых для ионов, но затрудняющих механическое смешение и диффузию. При этом достигается разделение жидких и газообразных продуктов, образующихся на электродах или в объеме раствора, предотвращается участие исходных, промежуточных и конечных продуктов электролиза в реакциях на электроде противоположного знака и в приэлектродном пространстве. В пористых диафрагмах через микропоры переносятся как катионы, так и анионы в количествах, соответствующих числам переноса. В ионообменных диафрагмах (мембранах) происходит перенос либо только катионов, либо анионов, в зависимости от природы входящих в их состав ионогенных групп. При синтезе сильных окислителей используют обычно без-диафрагменные электролизеры, но в раствор электролита добавляют $K_2Cr_2O_7$. В процессе электролиза на катоде

образуется пористая хромит-хроматная пленка, выполняющая функции диафрагмы. При получении хлора используют катод в виде стальной сетки, на которую наносят слой асбеста, играющий роль диафрагмы. В процессе электролиза рассол подают в анодную камеру, а из анодной камеры выводят раствор NaOH. Электролизер, применяемый для получения магния, алюминия, щелочных и щелочно – земельных металлов, представляет собой футерованную огнеупорным материалом ванну, на дне которой находится расплавленный металл, служащий катодом, аноды же в виде блоков располагают над слоем жидкого металла. В процессах мембранного получения хлора, в электросинтезе используют электролизеры фильтр-прессного типа, собранные из отд. рам, между которыми помещены ионообменные мембраны.

По характеру подключения к источнику питания различают монополярные и биполярные электролизеры (рис.15.1.). Монополярный электролизер состоит из одной электролитической ячейки с электродами одной полярности, каждый из которых может состоять из несколько элементов, включенных параллельно в цепь тока. Биполярный электролизер имеет большое число ячеек (до 100-160), включенных последовательно в цепь тока, причем каждый электрод, за исключением двух крайних, работает одной стороной как катод, а другой как анод. Монополярные электролизеры обычно рассчитаны на большой ток и малые напряжения, биполярные - на сравнительно небольшой ток и высокие напряжения. Современные электролизеры допускают высокую токовую нагрузку: монополярные до 400-500 кА, биполярные эквивалентную 1600 кА.

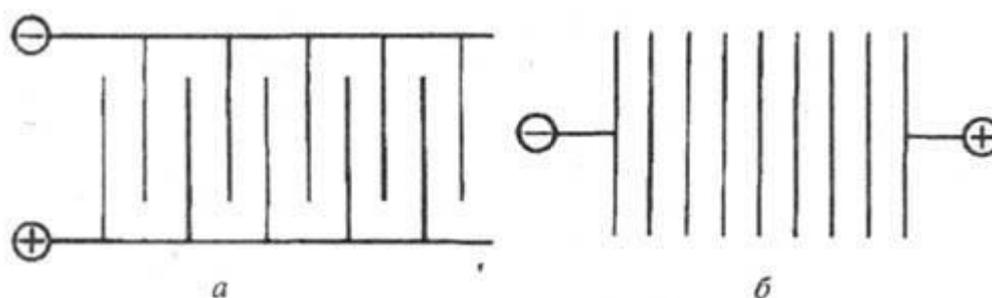


Рис.15.1. Схема подключения к источнику внешнего тока монополярного(а) и биполярного(б) электролизеров.

Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор электролита (или расплавленный электролит) положительно заряженные ионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. Достигнув электродов, ионы разряжаются, в результате чего у электродов выделяются составные части растворенного электролита или водород и кислород из воды.

Для перевода различных ионов в нейтральные атомы или группы атомов требуется различное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие труднее. Степень легкости, с которой разряжаются (присоединяют электроны) ионы металлов, определяется положением металлов в ряду напряжений. Чем левее стоит металл в ряду напряжений, чем больше его отрицательный потенциал (или меньше положительный потенциал), тем труднее при прочих равных условиях разряжаются его ионы (легче всего разряжаются ионы Au^{3+} , Ag^+ ; труднее всего Li^+ , Rb^+ , K^+).

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то в первую очередь разряжаются ионы того металла, у которого отрицательный потенциал меньше (или положительный – больше). Например, из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , сперва выделяется металлическая медь. Но величина потенциала металла зависит также и от концентрации его ионов в растворе; точно также изменяется и легкость разряда ионов каждого металла в зависимости от их концентрации: увеличение концентрации облегчает разряд ионов, уменьшение – затрудняет. Поэтому при электролизе раствора, содержащего ионы нескольких металлов может случиться, что выделение более активного металла будет происходить раньше, чем выделение менее активного (если концентрация ионов первого металла значительна, а второго – очень мала). В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы воды (H^+ и OH^-). Из них ионы водорода будут разряжаться легче, чем ионы всех металлов, предшествующих водороду в ряду напряжений. Однако ввиду ничтожной концентрации водородных ионов при электролизе всех солей, кроме солей наиболее активных металлов, у катода происходит выделение металла, а

не водорода. Только при электролизе солей натрия, кальция и других металлов до алюминия включительно разряжаются ионы водорода и выделяется водород. У анода могут разряжаться или ионы кислотных остатков или гидроксильные ионы воды. Если ионы кислотных остатков не содержат кислорода (Cl^- , S^{2-} , CN^- и др.), то обычно разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные, которые теряют свой заряд значительно труднее, и у анода выделяются Cl_2 , S и т.д. Наоборот, если электролизу подвергается соль кислородсодержащей кислоты или сама кислота, то разряжаются гидроксильные ионы, а не ионы кислородных остатков. Образующиеся при разряде гидроксильных ионов нейтральные группы OH тотчас же разлагаются по уравнению:



В результате у анода выделяется кислород.

Электролиз раствора хлорида никеля NiCl_2

Раствор содержит ионы Ni^{2+} и Cl^- , а также в ничтожной концентрации ионы H^+ и OH^- . При пропускании тока ионы Ni^{2+} перемещаются к катоду, а ионы Cl^- – к аноду. Принимая от катода по два электрона, ионы Ni^{2+} превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается никелем.

Ионы хлора, достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в атомы хлора, которые, соединяясь попарно, образуют молекулы хлора. У анода выделяется хлор.

Таким образом, у катода происходит процесс восстановления, у анода – процесс окисления.

Электролиз раствора йодида калия KI

Йодид калия находится в растворе в виде ионов K^+ и I^- . При пропускании тока ионы K^+ передвигаются к катоду, ионы I^- – к аноду. Но так как калий стоит в ряду напряжений гораздо левее водорода, то у катода разряжаются не ионы калия, а водородные ионы воды. Образующиеся при этом атомы водорода соединяются в молекулы H_2 , и таким образом у катода выделяется водород.

По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы (освобождающиеся из молекулы воды), а также ионы K^+ , непрерывно перемещающиеся к катоду. Образуется раствор KOH .

У анода происходит выделение йода, т. к. ионы I^- разряжаются легче, чем гидроксильные ионы воды.

Электролиз раствора сульфата калия

Раствор содержит ионы K^+ , SO_4^{2-} и ионы H^+ и OH^- из воды. Так как ионы K^+ разряжаются труднее, чем ионы H^+ , а ионы SO_4^{2-} , чем ионы OH^- , то при пропускании электрического тока у катода будут разряжаться ионы водорода, у анода - гидроксильные группы, то есть фактически будет происходить электролиз воды. В то же время вследствие разряда водородных и гидроксильных ионов воды и непрерывного перемещения ионов K^+ к катоду, а ионов SO_4^{2-} к аноду, у катода образуется раствор щелочи (KOH), а у анода – раствор серной кислоты.

Электролиз раствора сульфата меди при медном аноде

Особым образом протекает электролиз, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. В этом случае никакие ионы не разряжаются у анода, но сам анод постепенно растворяется, посылая в раствор ионы и отдавая электроны источнику тока.

Весь процесс сводится к выделению меди на катоде и постепенному растворению анода. Количество $CuSO_4$ в растворе остается неизменным.

Законы электролиза (М. Фарадей)

1. Весовое количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству протекшего через раствор электричества и практически не зависит от других факторов.
2. Равные количества электричества выделяют при электролизе из различных химических соединений эквивалентные количества веществ.
3. Для выделения из раствора электролита одного грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96500 кулонов электричества.

$$m(x) = ((I \cdot t) / F) \cdot (M(x) / n)$$

где $m(x)$ - количество восстановленного или окисленного вещества (г);

I - сила пропускаемого тока (а);

t - время электролиза (с);

$M(x)$ - молярная масса;

n - число приобретенных или отданных в окислительно-восстановительных реакциях электронов;

F - постоянная Фарадея (96500 кул/моль).

Исходя из этой формулы, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

1. Вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
2. Находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
3. Устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Пример 1

Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислой меди $CuSO_4$ тока силой 5 ампер в течение 10 минут?

Решение

Определим количество протекшего через раствор электричества:

$$Q = I \cdot t,$$

где I – сила тока в амперах;

t – время в секундах.

$$Q = 5A \cdot 600 \text{ с} = 3000 \text{ кулонов}$$

Эквивалент меди (ат. масса 63,54) равняется $63,54 : 2 = 31,77$. Следовательно, 96500 кулонов выделяют 31,77 г меди. Искомое количество меди:

$$m = (31,77 \cdot 3000) / 96500 \approx 0,98 \text{ г}$$

Пример 2

Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 ампер, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение

Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Так как 1 г-экв. водорода занимает при н. у. объем 11,2л, то искомое количество электричества

$$Q = (96500 \cdot 5,6) / 11,2 = 48250 \text{ кулонов}$$

Определим время прохождения тока:

$$t = Q / I = 48250 / 10 = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с}$$

Пример 3

При пропускании тока через раствор серебряной соли на катоде выделилось за 10 мин. 1 г серебра. Определите силу тока.

Решение

1 г-экв. серебра равен 107,9 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти $96500 : 107,9 = 894$ кулона. Отсюда сила тока

$$I = 894 / (10 \cdot 60) \approx 1,5 \text{ А}$$

Пример 4

Найти эквивалент олова, если при токе 2,5 ампера из раствора SnCl_2 за 30 мин. выделяется 2,77 г олова.

Решение

Количество электричества, прошедшее через раствор за 30 мин.

$$Q = 2,5 \cdot 30 \cdot 60 = 4500 \text{ кулонов}$$

Так как для выделения 1 г-экв. требуется 96500 кулонов, то эквивалент олова.

$$Э_{\text{Sn}} = (2,77 \cdot 96500) / 4500 = 59,4$$

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы при электролизе водного раствора, содержащего ионы Cr^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , если молярная

концентрация соответствующих им солей одинакова, а напряжение на катодах достаточно для восстановления каждого из них?

2. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе водных растворов: а) нитрата свинца(II); б) серной кислоты.
3. В каких случаях при электролизе водных растворов солей: а) на катоде выделяется водород; б) на аноде выделяется кислород; в) состав электролита не изменяется?

Коррозия металлов и методы её предотвращения

План:

1. Понятие о коррозии металлов. Типы коррозии
2. Способы предотвращения коррозии металлов
3. Активаторы и ингибиторы коррозии

Опорные слова и выражения: коррозия металлов, катодное покрытие, виды коррозии, анодное покрытие, химическая коррозия, активаторы коррозии, электрохимическая коррозия, ингибиторы коррозии

Коррозия металлов

I Коррозия (от позднелат. *corrosio* — разъедание) (геологическое),

1) разрушение (растворение) горных пород под влиянием химического воздействия воды с образованием трещин, каналов, воронок, котловин, каверн, пещер и др. пустот и углублений; особенно наглядно проявляется в местах развития легкорастворимых пород (каменной соли, гипса, известняков и др.);

2) Разъедание и частичное растворение магматическим расплавом или лавой кристаллов-вкрапленников, выделившихся на первом этапе их кристаллизации, или обломков пород, захваченных магмой при её внедрении.

II Коррозия металлов, разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней (коррозионной) средой. В результате коррозия ежегодно теряется от 1 до 1,5% всего металла, накопленного и эксплуатируемого человечеством. Трудно учесть более высокие косвенные потери от простоев и снижения производительности

оборудования, подвергнувшегося коррозии, от нарушения нормального хода технологических процессов, от аварий, обусловленных снижением прочности металлических конструкций, и т. п. В народном хозяйстве всё шире применяются всевозможные средства и методы борьбы с коррозией. Причина коррозии: термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе ещё не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (плёнки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования окисла у Cr или Al выше, чем у Fe, а по стойкости они часто превосходят Fe). Коррозионные процессы классифицируют: а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объёме металла, б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия), в) по типу коррозионной среды, г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

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).

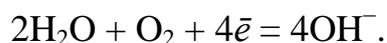
Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов, это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Примером коррозионных процессов электрохимического характера является разрушение деталей машин и различных металлических конструкций 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.

***Коррозия в различных средах, влияние дополнительных факторов
(воздействий)***

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируются и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т. е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная — в чистом или загрязнённом воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла плёнки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например CO_2 , Cl_2 , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская — под действием морской воды и подземная — в грунтах и почвах. Коррозия под напряжением развивается в зоне действия растягивающих или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и, как правило, ведёт к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках, высокопрочные титановые сплавы в морской воде и т. д. При знакопеременных нагрузках может проявляться коррозионная усталость, выражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды. Коррозионная эрозия (или коррозия при трении) представляет собой ускоренный износ металла при одновременном воздействии взаимно усиливающих друг друга коррозионных и абразивных факторов (трение скольжения, поток абразивных частиц и т. п.). Родственная ей кавитационная *(Кавитация (от лат. *cavitas* — пустота) образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения $p_{кр}$ (в реальной жидкости $p_{кр}$ приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре). Если понижение давления происходит вследствие больших местных скоростей в потоке движущейся капельной жидкости.*

то Кавитацию называют гидродинамической, а если вследствие прохождения акустических волн — акустической.) коррозия возникает при кавитационных режимах обтекания металла агрессивной средой, когда непрерывное возникновение и «захлопывание» мелких вакуумных пузырьков создаёт поток разрушающих микрогидравлических ударов, воздействующих на поверхность металла. Близкой разновидностью можно считать и фреттинг-коррозию (*фреттинг = фреттинг-износ (при трении с вибрацией) fretting*), наблюдаемую в местах контакта плотно сжатых или катящихся одна по другой деталей, если в результате вибраций между их поверхностями возникают микроскопические смещения сдвига. Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, могущие прямо или косвенно вести к ускоренному местному или общему разрушению металла (коррозия блуждающим током). Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, — контактная коррозия. В узких зазорах между деталями, а также под отставшим покрытием или наростом, куда проникает электролит, но затруднён доступ кислорода, необходимого для пассивации металла, может развиваться щелевая коррозия, при которой растворение металла в основном происходит в щели, а катодные реакции частично или полностью протекают рядом с ней на открытой поверхности. Принято выделять также биологическую коррозию, идущую под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и др. организмов, и радиационную коррозию — при воздействии радиоактивного излучения.

Количественная оценка коррозии

Скорость общей коррозии оценивают по убыли металла с единицы площади (K), например в $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$, или по скорости проникновения коррозии, т. е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла (Π), например в мм/год . При равномерной коррозии $\Pi = 8,75K/\rho$, где ρ — плотность металла в

г/см³. При неравномерной и местной коррозии оценивается максимальное проникновение. По ГОСТу 13819 — 68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (см. табл.). В особых случаях коррозия может оцениваться и по др. показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т. д.), которые выбираются в соответствии с видом коррозии и назначением изделия или конструкции. 10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год.	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, пользуются справочными таблицами коррозионной и химической стойкости материалов или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов. Испытания в условиях, более жёстких, чем эксплуатационные, называют ускоренными.

Лит.:

1. Акимов Г. В., Основы учения о коррозии и защите металлов, М., 1946;
2. Томашов Н. Д., Теория коррозии и защита металлов, М., 1959;
3. Эванс Ю. Р., Коррозия и окисление металлов, пер. с англ., М., 1962;
4. Розенфельд И. Л., Атмосферная коррозия металлов, М., 1960;
5. Бялобжеский А. В., Радиационная коррозия, М., 1967.

Коррозионностойкие материалы.

1. А. В. Бялобжеский, В. М. Новаковский. Коррозия в геологии -..

1) растворение горных пород на поверхности Земли под влиянием химического воздействия воды (напр., явление карста);

2) разъедание, частичное растворение и оплавление магмой ранее выделившихся минералов или захваченных обломков пород.

X- тема. Общая характеристика элементов основной подгруппы первой группы.

План:

Опорные слова и выражения:

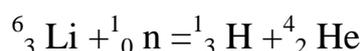
Щелочные металлы. Натрий Na , калий K, литий Li (0,0065 %) и рубидий Rb (0,015 %) относятся к распространенным, а цезий Cs ($7 \cdot 10^{-4}$ %) - к малораспространенным в земной коре элементам, а франций Fr - к искусственно полученным элементам.

Все они - очень химически активные вещества, причем их активность возрастает от лития к францию. Так рубидий и цезий реагируют с водой со взрывом, калий с воспламенением выделяющегося водорода, а натрий и литий - без возгорания. Они реагируют с большинством элементов и многими соединениями, с некоторыми из них, например галогенами и кислородом, с самовоспламенением или взрывом. С кислотами взаимодействуют бурно (**опасно**), восстанавливая их до низшей степени окисления, например:



Со многими металлами щелочные металлы образуют интерметаллиды. Наименее активен из щелочных металлов литий. В щелочных растворах, например, он реагирует с водой относительно медленно из-за образования защитной оксидной пленки. Еще более устойчив литий в неводных растворах электролитов, например в пропиленкарбонатном ($C_3H_6O_2CO$) или тионилхлоридном ($SOCl_2$) растворах, что позволило создать ХИТ (химические источники тока) с литиевым анодом, неводными растворами электролитов и различными окислителями (MnO_2 , FeS_2 , CuO , SO_2 , $SOCl_2$ и др.). Так как литий имеет отрицательный потенциал и малую молекулярную массу, то удельная энергия этих ХИТ особенно при отрицательных температурах ($t < 0^\circ C$), в 4 - 10 раз выше удельной энергии традиционных ХИТ.

Металлический литий применяется также в термоядерных реакторах для получения трития



Легирующая добавка лития к алюминиевым сплавам улучшает их прочность и коррозионную стойкость, а к меди - электрическую проводимость. Натрий используется в металлургии для получения металлов и удаления мышьяка из свинца, а также в качестве жидкого теплоносителя в атомной энергетике и химической промышленности.

Рубидий и цезий при освещении легко теряют электроны, поэтому служат материалами фотоэлементов. Щелочи и соли щелочных металлов широко распространены и применяются, например, в машиностроении - для обезжиривания деталей, нейтрализации стоков ($NaOH$, Na_2CO_3), в энергетике - для водоподготовки ($NaOH$, $NaCl$), для защиты от коррозии (смесь $LiCl$ - $LiOH$), в металлургии ($NaCl$, KCl , $NaNO_3$, KNO_3), в химической промышленности ($NaOH$, Na_2CO_3 и др.), в быту ($NaCl$, Na_2CO_3 и др.), при сварке и пайке (LiF), в сельском хозяйстве (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 и др.), медицине и т.д.

Некоторые соли натрия и калия используются в качестве пищевых добавок. В странах Западной Европы на этикетках пищевых продуктов

указывают E-числа, соответствующие определенным добавкам. Так добавки от E 200 до E 290 - это консерванты, например, Na_2SO_3 (E 221), NaNO_2 (E 250), NaNO_3 (E 251), от E 300 до E 321 - антиоксиданты, например аскорбат натрия (E 301), от E 322 и выше - эмульгаторы, стабилизаторы и т.д., например дигидроцитрат натрия (E 332), дигидрофосфат (V) натрия (E 339). Ионы K^+ и Na^+ играют важную роль в живой природе.

17-тема. Элементы II A-группы периодической системы Д.И. Менделеева

Бериллий и магний. Магний Mg относится к наиболее распространенным на Земле элементам (масс.доля 2,1%). Бериллий Be относительно мало распространен [$6 \cdot 10^{-4}$](масс.%), он характеризуется высокими температурой плавления (1278°C), твердостью и прочностью. Магний мягче и пластичнее бериллия, относительно легкоплавок $t_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$).

Светло-серый бериллий и серебристо-белый магний покрываются на воздухе оксидной пленкой, защищающей их от взаимодействия с кислородом и водой. Магний химически активнее бериллия. При нагревании оба металла сгорают в кислороде, а магний реагирует с водой.

Галогены реагируют с Be и Mg и при обычных температурах. В растворах кислот оба металла растворяются с выделением водорода, бериллий растворяется также в щелочах. Окислительные концентрированные кислоты пассивируют бериллий. Бериллий и магний образуют интерметаллиды со многими металлами. Бериллий применяется в атомной энергетике как замедлитель нейтронов. Введение бериллия в металлические сплавы повышает их прочность, твердость, упругость и коррозионную стойкость. Особый интерес представляет бериллиевая бронза [сплав Cu-Be, содержащий 2,5% Be (масс.)], из которой готовят пружины и другие упругие элементы приборов и устройств.

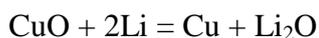
Магний, в основном, применяется в виде сплавов с другими металлами, сплавы электрон (с алюминием и цинком), магнилий (с алюминием), МА 8 (с марганцем и церием) используются в авиационной технике и других отраслях.

Магний и его сплавы применяют как протекторы для защиты от коррозии. Гидроксиды бериллия и магния слабо, а большинство их солей хорошо растворимы в воде. Соли бериллия гидролизуются уже при комнатной, а соли магния - при повышенной температурах. Бериллий и его соединения - очень токсичны.

Из соединений магния наибольшее применения нашел MgO (наполнитель резины, в производстве огнеупоров и строительных материалов) и MgCl₂ (в производстве магнезиального цемента). Магний и кальций являются жизненно необходимыми элементами организмов человека и животных.

Вопросы и задачи для самоконтроля (по темам 10-11)

1. Какие из металлов являются более сильными восстановителями: Li или Be, Na или Mg?
2. Напишите реакции взаимодействия калия и кальция с водой и кислородом.
3. Напишите реакции взаимодействия натрия с H₂O, H₂SO₄ и HNO₃. Опасны ли эти реакции и почему?
4. В технике нашел применение новый ХИТ: CuO | неводный раствор | Li.
Токообразующая реакция в ХИТ



- Определите стандартные энергии Гиббса реакции и ЭДС элемента (см. приложение 3).
5. Напишите реакцию получения магния из его хлорида с помощью натрия.
 6. Приведите электронную структуру иона бериллия. Какое координационное число и структуру будет иметь комплекс бериллия и гидроксид-ионов? Напишите уравнение образования комплексного соединения при взаимодействии BeCl₂ и NaOH.

XI- тема Общая характеристика элементов основной подгруппы второй группы(в примере Ca и Mg).

XII- тема. Общая характеристика элементов III-A группы. Алюминий и его электронная формула, нахождение в природе, получение, общая свойства

План:

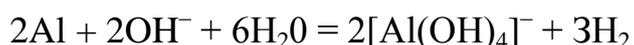
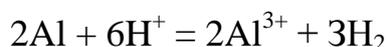
Опорные слова и выражения:

Алюминий. По распространению в земной коре (масс. доля 8,8%) алюминий уступает место лишь кислороду и кремнию. Получают его электролизом расплавленной смеси глинозема Al₂O₃ и криолита Na₃AlF₆ (масс. доля 92-94%).

Мировое производство составляет около 10^7 т в год. Алюминий - серебристо-белый металл ($t_{\text{пл}} = 660^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2500^\circ \text{C}$). Он имеет высокие электрическую проводимость и теплопроводность.

Алюминий относится к числу химически активных металлов, он сильный восстановитель ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$), уже при комнатной температуре взаимодействует с кислородом, хлором и бромом, при нагревании до 800°C - с азотом. При взаимодействии со фтором образуется пассивная пленка AlF_3 . В большинстве соединений имеет степень окисления +3. Координационное число алюминия в соединениях обычно равно 4 или 6 (тетраэдрическое и октаэдрическое расположение лигандов).

Алюминий - амфотерный металл, способный растворяться в кислотах и щелочах:

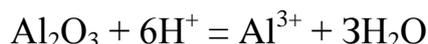


При взаимодействии с кислородом воздуха алюминий покрывается тонкой пленкой Al_2O_3 , защищающей его от коррозии, поэтому он устойчив в атмосфере. Вследствие образования пленки Al_2O_3 (пассивирования) алюминий устойчив в концентрированных растворах азотной и серной кислот. Относительно толстую пористую (до 100 мкм) пленку Al_2O_3 на поверхности металла можно создать методом анодирования, заключающегося в анодной обработке его в растворах серной, хромовой, борной или щавелевой кислот.

Вследствие сочетания высокой прочности, пластичности, электрической проводимости, малой плотности, коррозионной устойчивости и не токсичности алюминий находит все более широкое применение, в том числе для изготовления электрических проводов и конденсаторов, химической аппаратуры, посуды, фольги для фармацевтической и пищевой промышленности. Сплавы алюминия: дюралюминий (масс.доли: Al - 94%, Cu - 4%, Mg, Fe, Si и Mn по 0.5%) и силумин (масс.доли: Al - 85-90%, Si - 10-14%, Na - 0,1%) применяются как конструкционные материалы в автомобильной,

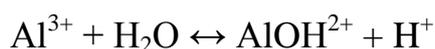
авиационной, космической, судостроительной и других отраслях промышленности.

Алюминий также входит в состав многих сплавов как легирующая добавка для повышения жаростойкости. К числу наиболее практически важных соединений металла относится его оксид, который можно получить разложением гидроксида алюминия при 400°C. Полученный таким образом Al_2O_3 хорошо поглощает воду и может служить адсорбентом. Этот оксид растворяется в кислотах:



После термообработки при 1000°C Al_2O_3 становится химически инертным. В природе встречается минерал корунд ($\alpha-Al_2O_3$), обладающий высокой твердостью и используемый как абразивный материал.

Природные или синтезированные Al_2O_3 с примесями Cr (III) (рубин) или Fe(III) и Ti(IV) (сапфир) являются драгоценными камнями, а также используются как опоры в часовых механизмах и материалы в квантовых генераторах. Прокаливанием природного минерала боксита ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) получают модификацию Al_2O_3 , называемую алундом, который применяется как абразивный и огнеупорный материал. Соли алюминии подвергаются гидролизу:



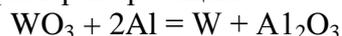
Поэтому некоторые из них, например, карбонат, сульфит, сульфид в воде неустойчивы.

Алюминий входит в состав природных минералов - алюмосиликатов, которые в последние годы находят все более широкое применение для нужд человека. Так, в России разработан метод комплексной переработки нефелина $(Na,K)_2[Al_2Si_2O_8]$, позволивший наряду с алюминием получать галлий, соду и цемент. Большое внимание уделяется цеолитам, состав которых выражается формулой $Me_xЭ_yO_{2y} \cdot nH_2O$, где М-Na, Ca (иногда K, Sr, Ba), Э-Al, Si. Кристаллы цеолитов имеют поры, вследствие чего могут сорбировать различные вещества, а также обменивать молекулы воды на другие молекулы, например аммиака, одни катионы на другие катионы (ионообменные цеолиты). Некоторые

синтетические цеолиты называются молекулярными ситами, так как обладают порами с определенными размерами, поэтому могут поглощать небольшие молекулы, например H_2 , O_2 , N_2 , но не сорбируют крупные молекулы, например, молекулы углеводородов. Молекулярные сита используются для разделения и осушки газов. Синтетические цеолиты, содержащие d-элементы, служат катализаторами химических реакций.

Вопросы для самоконтроля

1. Алюминий применяется для получения некоторых металлов путем восстановления их оксидов (алюмотермия), например по реакции



Определите, могут ли самопроизвольно протекать реакции восстановления оксидов Cr_2O_3 и MgO с алюминием при 298 К и 1000 К.

2. Определите координационное число алюминия в молекуле Al_2Cl_6 и в молекуле криолита. Напишите электронную структуру иона Al^{3+} и покажите вакантные орбитали, которые участвуют в образовании донорно-акцепторной связи в указанных соединениях.

XIII- тема. Общая характеристика элементов IV-A группы. Углерод и его электронная формула, модификационные видоизменений углерода, физические и химические свойства

План:

Опорные слова и выражения:

Общие свойства неметаллов группы IV. В IV группу входят неметалл углерод C, полуметаллы: кремний Si и германий Ge, а также металлы : олово Sn и свинец Pb. Их электронная конфигурация ns^2np^2 . С увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, падает энергия ионизации и усиливается металлический характер элементов (табл. 13.1.). Углерод относится к неметаллам, кремний и германий - к полуметаллам. Кремний и германий проявляют полупроводниковые свойства. Германий внешне похож на металл (серебристо-белое вещество с желтоватым оттенком) .

Т а б л и ц а 13.1.

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов

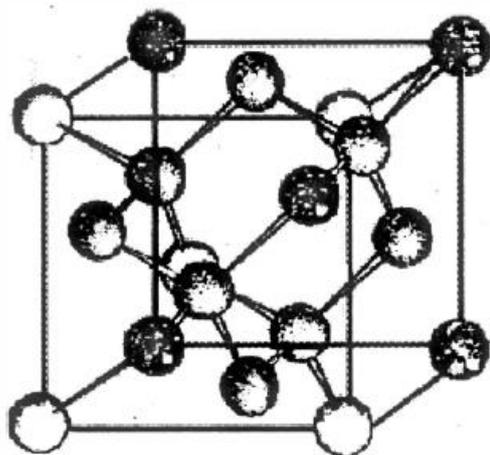
IV группы

Свойства	${}^8\text{C}$ (графит)	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$
Атомный радиус, нм	0,077	0,117	0,122
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1086	787	762
Электроотрицательность	2,5	1,8	1,8
Плотность, г/см ³	2,1+2,5	2,42	5,32
Температура плавления, °С	3750	1412	936
Температура кипения, °С	–	3250	3123

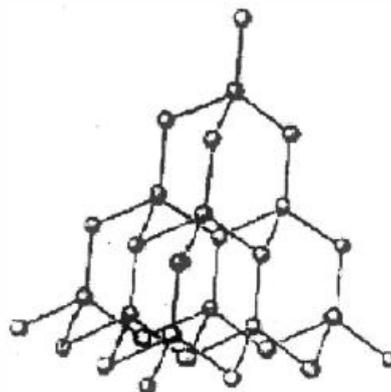
Элементы IV группы находятся в середине таблицы Д.И.Менделеева и имеют особые электронные конфигурации. На внешних оболочках этих атомов нет ни неподеленных пар р-электронов, ни вакантных р-орбиталей. При сближении атомов этих элементов и образовании химических связей происходит sp^3 , sp^2 - или sp -гибридизация.

Широко распространены простые вещества. Углерод и кремний образуют очень большое число полиядерных соединений (органических соединений, силикатов, силиконов и др.).

Углерод. Известно огромное количество соединений углерода. В данной главе будут рассматриваться неорганические соединения углерода. Углерод встречается в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и фуллерен C_{60} , отвечающим трем типам гибридизации. При sp^3 -гибридизации атомных орбиталей образуется тетраэдрическая структура алмаза (см, рис. 13.1). Алмаз характеризуется высокой твердостью, химической инертностью и широко используется как абразивный материал. При специальной огранке прозрачных алмазов получают бриллианты.



a



b

Рис. 13.1. Структура алмаза: *a*-решетка; *б*- схема направлений химических связей

При sp^2 -гибридизации образуется плоская структура, причем оставшиеся негибридизированные p -электроны ответственны за электронную проводимость структуры. Между слоями (плоскостями) возникает вандерваальсово взаимодействие. Такую слоистую структуру имеет вторая модификация углерода - графит (см. рис: 4.9).

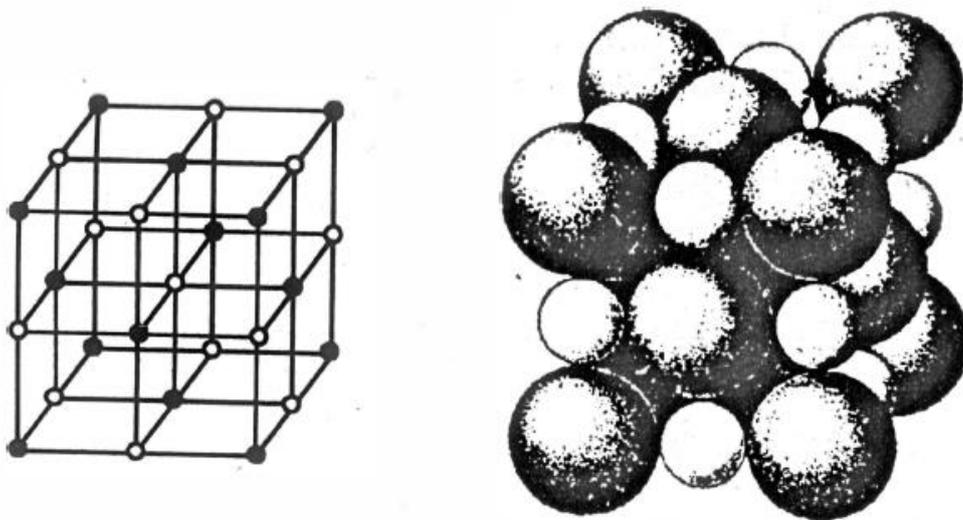


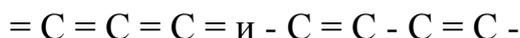
Рис.13.2. Кристаллическая структура хлорида натрия и упаковка сферических ионов: большие шары – Cl^- ; шары меньших размеров – Na^+

Графит характеризуется мягкостью, поэтому используется как твердая смазка. Благодаря электрической проводимости он нашел применение в качестве материала электродов различных электрохимических устройств.

Он используется как футеровочный материал в ряде аппаратов и как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. В 1985 г. появилось сообщение о синтезе сферической структуры - фуллерена, C_{60} , состоящего из 60 атомов углерода, позднее были синтезированы C_{70} , C_{84} и другие фуллерены. Они представляют собой замкнутые структуры с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Не гибридованные π -электроны - делокализованы, как и в ароматических соединениях. Форма фуллерена C_{60} напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена C_{70} - форму дыни.

Кристаллы фуллеренов можно отнести к молекулярному типу, в них молекулы фуллеренов находятся в узлах кристаллической решетки. Фуллерен C_{60} возгоняется при $800^{\circ}C$. В последние годы удалось ввести во внутреннюю сферу фуллерена ионы некоторых металлов.

При sp-гибридизации образуется карбин, открытый в 1963 г. и позднее обнаруженный в природе. Это черный порошок, плотность которого ниже, чем у графита. Он химически активнее графита. Существуют разновидности связей в карбине:



При высоких температурах углерод взаимодействует с кислородом, азотом, галогенами и многими металлами. С кислородом углерод образует два оксида: CO и CO_2 . В молекуле монооксида углерода имеется тройная химическая связь $C = O$, поэтому это вещество характеризуется низкой температурой плавления, малой растворимостью в воде. Монооксид углерода - восстановитель, причем активность его проявляется при повышении температуры. Из-за наличия неподеленных пар электронов у углерода и кислорода монооксид углерода является лигандом и образует прочные комплексы с d-элементами.

Диоксид углерода - линейная неполярная молекула $O = C = O$.

Это бесцветный газ, не имеющий запаха, характеризуется малой растворимостью в воде (0,034%). При понижении температуры кристаллизуется в виде молекулярных кристаллов (сухой лед), которые сублимируются при температуре $-78^{\circ}C$. Твердый диоксид углерода используется как хладагент.

При взаимодействии CO_2 с водой образуется слабая угольная кислота



Углекислота образует соли - карбонаты и гидрокарбонаты, широко распространенные в природе. В природной воде растворены гидрокарбонаты кальция и магния ($Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$), и натрия. В твердом виде в природе существуют известняк, мел и мрамор, состоящие в основном из $CaCO_3$. Из

других соединений углерода следует отметить галогениды, например CCl_4 , сульфид серы CS_2 оксо- и сульфогалогениды, например COCl_2 и CSCl_2 . Так, CCl_4 широко применяется в качестве негорючего растворителя органических веществ, а также жидкости для огнетушителей. Дисульфид углерода CS_2 - один из лучших растворителей фосфора, серы, иода и органических веществ. Фосген COCl_2 широко применим в органическом синтезе; это весьма ядовитый газ. В соединениях с водородом углерод имеет степень окисления -4. Простейший углеводород - метан, его химическая формула CH_4 .

Кремний. В отличие от углерода, кремний встречается в виде одной устойчивой модификации, так как для кремния характерна лишь полная s^1p^3 -гибридизация электронных орбиталей. Алмазоподобная модификация кремния тугоплавка, имеет высокую твердость и напоминает по внешнему виду темно-серый металл. При комнатной температуре кремний является полупроводником. На внешнем электронном слое атома кремния есть вакантные $3d$ -орбитали ($\text{Si} \dots 3s^2 3p^2 3d^{10}$), что отличает структуру внешнего слоя атома Si от атома углерода ($\text{C} \dots 2s^2 2p^2$). Вакантные $3d$ -орбитали могут участвовать в образовании связей, что сказывается на свойствах образуемых простых веществ: алмазная модификация углерода - изолятор, а алмазоподобная модификация кремния - полупроводник.

Кремний при комнатной температуре химически инертен. Хлором он окисляется лишь при 400°C , а кислородом - при 600°C . При 1000°C идет взаимодействие



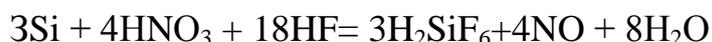
при 2000°C



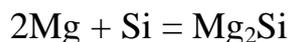
Кремний растворяется в щелочах



или в смеси плавиковой и азотной кислот

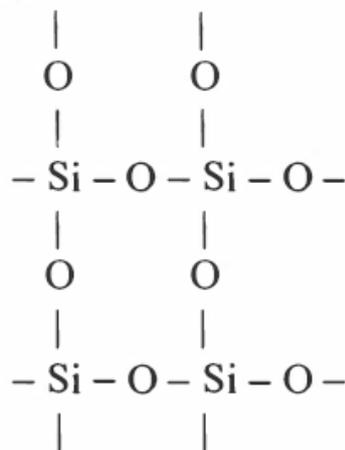


В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и степень его окисления в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем:



Кремний широко применяется в полупроводниковой технике и в металлургии (в виде сплава с железом - ферросилиция) для раскисления сталей и повышения их коррозионной стойкости.

Диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц. Кристалл кварца представляет собой гигантскую полимерную молекулу, состоящую из отдельных тетраэдров, в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода осуществляет мостиковую трехцентровую связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Схематически, $[\text{SiO}_2]_n$ в плоскостном изображении можно представить как:



Наряду с обычными σ -связями между атомами Si и O возникают еще и нелокализованные π -связи, которые образуются по донорноакцепторному механизму за счет свободных $3d$ – орбиталей атомов кремния, неподеленных $2p$ -электронных пар атомов кислорода. Подобная структура полимерного диоксида SiO_2 обуславливает ряд свойств кварца, резко отличных от свойств диоксида углерода CO_2 . Кварц обладает большой твердостью, высокой температурой плавления (1728°C) и кипения (2950°C), а также химической стойкостью по отношению ко многим реагентам. Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние. В отличие от кварца в кварцевом стекле

тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко. Кварцевое стекло находит широкое применение в химических лабораториях, в производстве агрессивных веществ и т.д. В последнее время кварцевое стекло высокой степени чистоты используется в волоконной оптике. С помощью оптических кварцевых волокон передают телевизионные программы, компьютерную информацию, телефонные переговоры.

Силикаты. Полимерное строение характерно также и для кремниевой кислоты и ее солей - силикатов. Химическая формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 условна, так как в зависимости от концентрации и pH раствора в молекулу кислоты входит переменное число молекул SiO_2 и H_2O . Поэтому состав молекулы кремниевой кислоты правильнее выражать формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Разный состав имеют и соли-силикаты. Силикаты составляют около 75% массы земной коры.

Простейшей структурной единицей всех силикатов является силикат-анион SiO_4^{4-} представляющий собой тетраэдр, в котором четыре атома кислорода образуют связи с атомом кремния. Изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} содержат некоторые минералы, например альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

В некоторых силикатах одни металлы могут быть замещены на другие металлы. Например, при замещении части алюминия в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ на хром желтая окраска изменяется на травянисто-зеленую (изумруд). Замена части бериллия на Fe приводит к изменению окраски на зеленовато-голубую (аквамарин). Многие горные породы содержат цепочечные силикаты, например пироксены и асбесты. Плоские макроанионы, соединенные вершинами, составляют основу слоистых минералов, например талька, слюды, каолина. Сложные каркасные структуры характерны для полевых шпатов и цеолитов. Обширный класс силикатов составляют алюмосиликаты, которые наряду с атомами кремния содержат атомы алюминия. Примерами таких силикатов могут быть полевой шпат $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, глины, цеолиты.

Стекло. Стекло получают при сплавлении силикатов и других соединений. Натриевое (оконное) и бутылочное стекло получают при

сплавлении при температуре 1000 - 1500°C песка, соды и мела. Состав его может быть выражен приблизительной формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Для придания тех или иных свойства в состав стекла вводят добавки: свинца (8% и более РbO) - для повышения показателя преломления хрусталя, кобальта для придания стеклу розовой, а железа - коричневой или зеленой окраски. Прочность стекла может быть повышена при переводе его в кристаллическую форму (ситаллы), что достигается управляемой кристаллизацией.

Из стекла готовят стекловолокно и стеклоткань, используемые для теплоизоляции. Водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3 получил название жидкого стекла. Он используется как клей. При нагревании жидкое стекло превращается в силикагель, представляющий собой пористую структуру с очень развитой поверхностью. Силикагель служит адсорбентом, осушителем, основой для катализаторов.

Керамика. С древних времен человечество использует керамику: фарфор, черепицу, кирпич. Керамику получают формированием влажной массы силикатов: из каолина $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, кварца и полевого шпата с последующим спеканием при высокой температуре. При спекании происходит удаление воды, а поры заполняются расплавленной массой силикатов. Высококачественную керамику (фарфор) готовят из очень чистых и высокодисперсных компонентов путем спекания при 1400 - 1500°C. Строительную керамику (черепицу и кирпич) получают обжигом влажной смеси песка и глины при 900- 9500С.

В последние годы все более широкое применение в электронике, электротехнике, ядерной энергетике, химии, машиностроении находят специальные виды керамики, изготовленные из оксидов алюминия, циркония, титана, железа, редкоземельных элементов, а также карбидов, нитридов, боридов. Керамическим методом также получают некоторые высокотемпературные сверхпроводники и керметы.

Цемент. В строительстве в огромных количествах потребляются цементы, чаще всего силикатные (портландцементы). Это тонко измельченная смесь безводных силикатов кальция, алюминатов и других компонентов.

Цемент получают обжигом при 1400 - 1600°C тонкоизмельченной смеси SiO₂, глины и известняка во вращающихся печах.

Получающийся продукт (клинкер) измельчают в порошок, который состоит из силикатов кальция, алюмосиликатов (Ca₃Al₂O₆) и ферратов Ca(FeO₂)₂.

В строительстве цемент смешивают с песком, гравием и водой. Вода взаимодействует с безводными соединениями цемента, протекают процессы гидролиза и гидратации, например



Постепенно происходит кристаллизация и затвердевание бетона и увеличение его прочности. При армировании бетона стальным каркасом получают железобетон.

Кроме силикатного, применяют также другие виды цемента: глиноземистые (алюминатные), кислотостойкие и другие. Наряду с цементом вяжущими материалами являются также известь Ca(OH)₂ и гипс (2CaSO₄·H₂O). К полимерным соединениям кремния также относятся силиконы, скелет которых составляют чередующиеся и связанные друг с другом кремний и кислород.

Строительные материалы. Структуру строительного материала изучают на трех уровнях: макроструктура — строение материала, видимое невооруженным глазом; микроструктура — строение, видимое через микроскоп; внутреннее строение вещества, изучаемое на молекулярно-ионном уровне (физико-химические методы исследования — электронная микроскопия, термография, рентгеноструктурный анализ и др.).

Макроструктуру твердых строительных материалов (исключая горные породы, имеющие свою геологическую классификацию) делят на следующие группы: конгломератная, ячеистая, мелкопористая, волокнистая, слоистая и рыхлозернистая (порошкообразная). Искусственные конгломераты представляют собой большую группу; это различного вида бетоны, керамические и другие материалы. Ячеистая структура материала отличается наличием макропор; она свойственна газо- и пенобетонам, газосиликатам и др. Мелкопористая структура характерна, например, для керамических материалов, получаемых в результате выгорания введенных органических веществ. Волокнистая структура присуща древесине, изделиям из минеральной ваты и

др. Слоистая структура характерна для листовых, плитных и рулонных материалов. Рыхлозернистые материалы — это заполнители для бетонов, растворов, различного вида засыпка для тепло-звукоизоляции и др.

Микроструктура строительных материалов может быть кристаллическая и аморфная. Эти формы нередко являются лишь различными состояниями одного и того же вещества, например кварц и различные формы кремнезема. Кристаллическая форма всегда устойчива. Чтобы вызвать химическое взаимодействие между кварцевым песком и известью в производстве силикатного кирпича, применяют автоклавную обработку сырца насыщенным водяным паром с температурой 175°C и давлением $0,8\text{ МПа}$, в то же время трепел (аморфная форма диоксида кремнезема) с известью при затворении водой образует гидросиликат кальция при нормальной температуре $15\text{...}25^{\circ}\text{C}$. Аморфная форма вещества может перейти в более устойчивую кристаллическую. Для каменных материалов практическое значение имеет явление полиморфизма, когда одно и то же вещество способно существовать в различных кристаллических формах, называемых модификациями. Полиморфные превращения кварца сопровождаются изменением объема. Для кристаллического вещества характерны определенная температура плавления и геометрическая форма кристаллов каждой модификации. Свойства монокристаллов в разных направлениях неодинаковы. Теплопроводность, прочность, электропроводность, скорость растворения и явления анизотропии являются следствием особенностей внутреннего строения кристаллов. В строительстве применяют поликристаллические каменные материалы, в которых разные кристаллы ориентированы хаотично. Эти материалы по своим свойствам относятся к изотропным, исключение составляют слоистые каменные материалы (гнейсы, сланцы и др.).

Внутренняя структура материала определяет его механическую прочность, твердость, теплопроводность и другие важные свойства.

Кристаллические вещества, входящие в состав строительного материала, различают по характеру связи между частицами, образующими кристаллическую решетку. Она может быть образована: нейтральными атомами (одного и того же элемента, как в алмазе, или разных элементов, как в SiCb); ионами (разноименно заряженными, как в кальците CaCO_3 , или одноименными, как в металлах); целыми молекулами (кристаллы льда). Ковалентная связь, обычно осуществляемая электронной парой, образуется в кристаллах простых веществ (алмазе, графите) или в кристаллах, состоящих из двух элементов (кварце, карборунде). Такие материалы отличаются высокой прочностью и твердостью, они весьма тугоплавки. Ионные связи образуются в кристаллах материалов, где связь имеет в основном ионный характер, например гипс, ангидрид. Они имеют невысокую прочность, не водостойки.

В относительно сложных кристаллах (кальците, полевых шпатах) имеют место и ковалентная и ионная связи. Например, в кальците внутри сложного иона связь ковалентная, но с ионами — ионная. Кальцит CaCO_3 обладает

высокой прочностью, но малой твердостью, полевые шпаты имеют высокие прочность и твердость.

Молекулярные связи образуются в кристаллах тех веществ, в молекулах которых связи являются ковалентными. Кристалл этих веществ построен из целых молекул, которые удерживаются друг около друга относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения (кристаллы льда), имеющими низкую температуру плавления.

Силикаты имеют сложную структуру. Волокнистые минералы (асбест) состоят из параллельных силикатных цепей, связанных между собой положительными ионами, расположенными между цепями. Ионные силы слабее ковалентных связей внутри каждой цепи, поэтому механические силы, недостаточные для разрыва цепей, расчленяют такой материал на волокна. Пластинчатые минералы (слюда, каолинит) состоят из силикатных групп, связанных в плоские сетки. Сложные силикатные структуры построены из тетраэдров, связанных между собой общими вершинами (атомами кислорода) и образующих объемную решетку, поэтому их рассматривают как неорганические полимеры.

Строительный материал характеризуется химическим, минеральным и фазовым составом. Химический состав строительных материалов позволяет судить о ряде свойств материала — механических, огнестойкости, биостойкости, а также других технических характеристиках. Химический состав неорганических вяжущих материалов (извести, цемента и др.) и естественных каменных материалов удобно выражать содержанием в них оксидов (%). Основные и кислотные оксиды химически связаны и образуют минералы, которые характеризуют многие свойства материала. Минеральный состав показывает, каких минералов и в каком количестве содержится в данном материале, например в портландцементе содержание трехкальциевого силиката составляет 45...60 %, причем при большем содержании этого минерала ускоряется процесс твердения и повышается прочность. Фазовый состав и фазовые переходы воды, находящейся в его порах, оказывают большое влияние на свойства материала. В материале выделяют твердые вещества, образующие стенки пор, т. е. каркас и поры, наполненные воздухом или водой. Изменение содержания воды и ее состояния меняет свойства материала

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите уравнения реакций, в которых СО выступает как: в) восстановитель ; б) окислитель ; в) лиганд.
2. Напишите уравнения реакций углекислотного равновесия. Укажите способы смещения равновесия влево или вправо.
3. Приведите уравнения реакций, в которых кремний выступает как: а) восстановитель; б) окислитель.
4. При взаимодействия силицида магния с водой образуется гидрид кремния (IV) . Напишите уравнение реакции.

XIV – тема. Общая характеристика элементов I-B группы (в примере Cu, Ag, Au). Электронные формулы, нахождение в природе, получение, физические и химические свойства

План:

Опорные слова и выражения:

Металлы I B группы. К d-элементам первой группы (B) относятся медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Медь достаточно распространена, а серебро и золото - относительно редкие элементы. Это металлы красного (Cu), белого (Ag) и желтого (Au) цвета. Сокращенные электронные конфигурации $(n-1)d^{10}ns^1$.

На внешних s-подуровнях у атомов этой группы находится по 1 электрону, на предвнешних d-подуровнях по 10 электронов, т.е. атомы элементов характеризуются провалом электронов. Полное заполнение d-подуровня приводит к снижению температуры плавления (см. рис. 14.1), энтальпии ионизации (см. рис. 14.2.), возрастанию энтропии (см. рис. 14.3). Эти металлы, особенно серебро и золото, имеют невысокую твердость и высокую пластичность. Плотности меди и серебра близки друг другу,

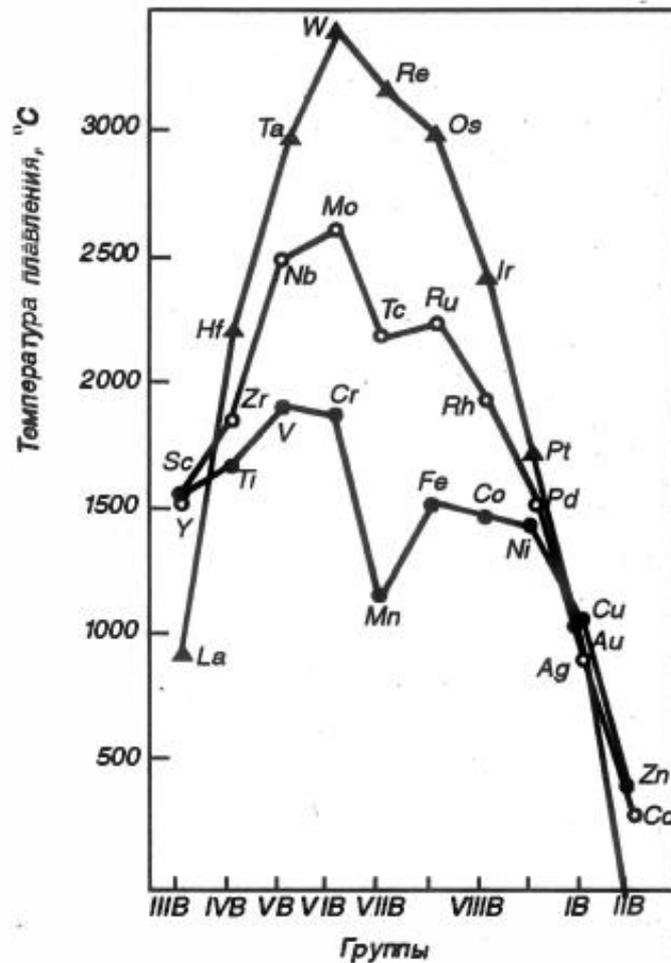


Рис. 14.1. Изменение температуры плавления d-по группам

плотность золота значительно выше (табл.14.1). Вследствие особой электронной конфигурации атомов $(n-1)d^{10}ns^1$ все они характеризуются высокими электрической проводимостью и теплопроводностью. Серебро имеет наиболее высокие электрическую проводимость ($63 \cdot 10^6$ См/м) и теплопроводность [423 Вт/(м·К)].

Таблица 14.1.

Некоторые сведения о d-элементах I группы периодической системы Д.И Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металла при 20°C, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал, В
Медь	Cu	8,96	746	0,128	0,34(Cu ²⁺)
Серебро	Ag	10,5	731	0,144	0,8 (Ag ⁺)
Золото	Au	19,32	891	0,144	1,5 (Au ³⁺)

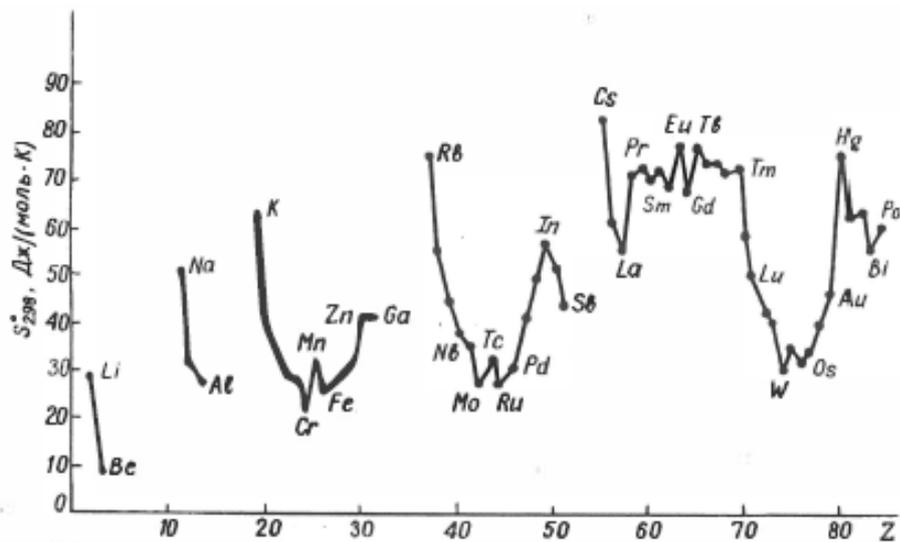


Рис. 14.3. Периодические изменения стандартных энтропий металлов при 298 К

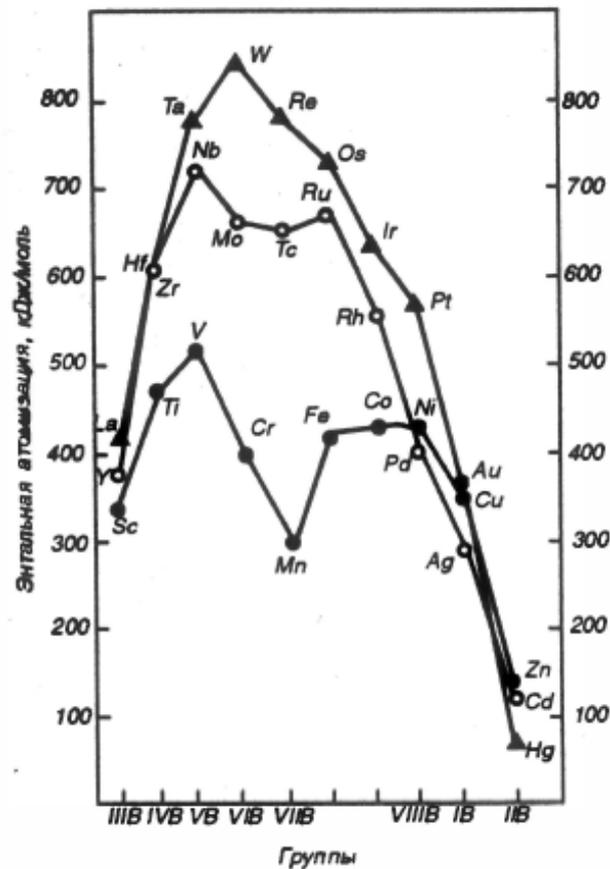


Рис. 14.2. Изменение энтальпии ионизации d-элементов по группам

Стандартные электродные потенциалы d-элементов I группы (см. рис. 14.4 и табл. 14.5) наиболее положительные среди металлов своего периода. Вследствие этого эти металлы имеют достаточно высокую химическую стойкость, которая возрастает при увеличении атомного номера элемента от

меди к золоту. Серебро и золото в природе встречаются в самородном виде, они не окисляются на воздухе.

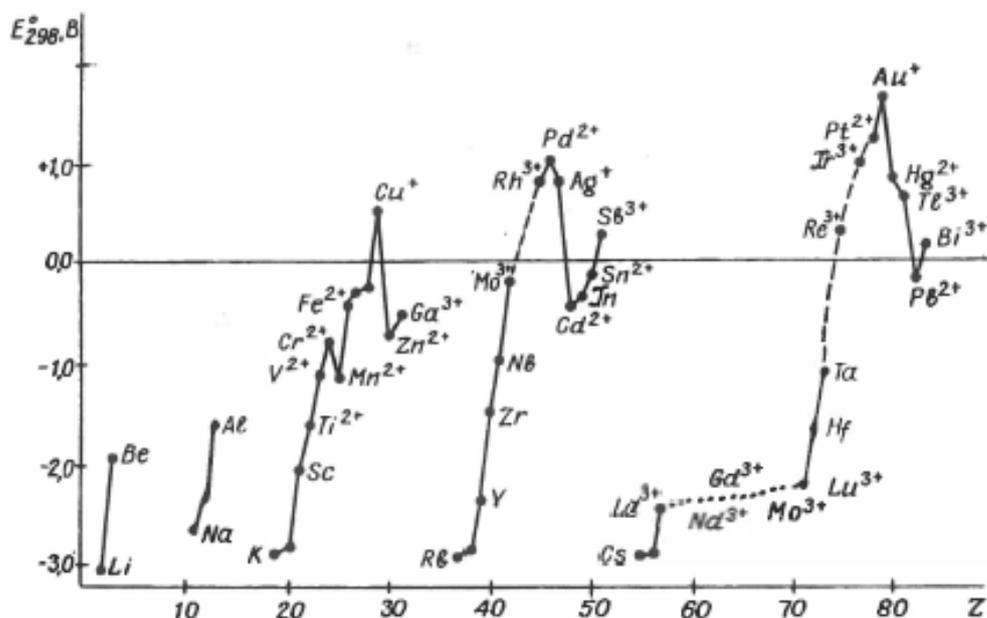


Рис.14.4. Периодическое изменение стандартных электродных потенциалов металлов при 298 К

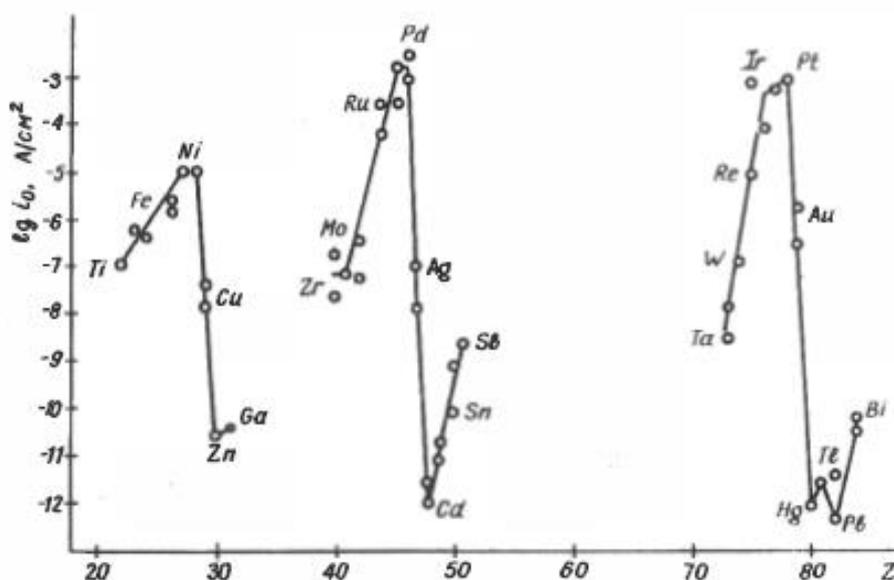


Рис. 14.5. Периодическое изменение логарифмов плотности токов обмена катодного выделения водорода при 298 К в кислых растворах на различных металлах

Медь, взаимодействуя с кислородом во влажном воздухе, покрывается пленкой CuHCO_3 зеленого цвета. С разбавленными кислотами (HCl и H_2SO_4) эти металлы не реагируют. При комнатной температуре медь взаимодействует с галогенами, серой, медь и серебро – с H_2S , H_2SO_4 (конц) $>$ HNO_3 . Все металлы I

группы растворимы в царской водке и смесях HNO_3 и H_2SO_4 , в присутствии O_2 - в растворе KCN (золото - в присутствии H_2O_2). В отсутствие окислителей эти металлы не растворяются в растворах щелочей. При нагревании возрастает химическая активность d-металлов I группы. Например, серебро при нагревании реагирует с галогенами, серой и HCl .

Все они проявляют переменную степень окисления: медь +1 и +2, серебро +1, +2, +3, редко +4, золота +1, +3, +5. Наиболее характерными степенями окисления являются для меди +2, серебра +1, золота +3. Большинство бинарных соединений Cu(I) , Ag(I) и Au(I) мало растворимы в воде, но реагируют с лигандами (NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^-).

Большинство соединений Cu(I) распадаются под действием света. Соединения Cu(II) , особенно $\text{Cu(NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 достаточно растворимы. Все d-элементы I группы образуют большое число комплексных соединений, наиболее характерны координационные числа -2 для Cu^+ и 4 и 6 - для Cu^{2+} и Au^{3+} .

Медь получают пирометаллургическим или гидрометаллургическим методом, рафинированием, электролизом или извлечением ионным обменом или экстракцией. Серебро и золото получают при переработке полиметаллических руд или из самородков.

Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов и двигателей, сплавы с Цинком (латуни), с оловом (бронза), никелем (мельхиор), монетные сплавы (с никелем, оловом и цинком), с никелем и цинком (нейзильбер). Из сплавов меди производят теплообменники (латунь), электротехнические приборы (константан, манганин), термопары (копель), химически стойкие аппараты (нейзильбер, мельхиор). Серебро и золото применяются в ювелирном деле, для изготовления контактов, монет, медалей. Серебро также используется для изготовления электровакуумных приборов, припоев, катализаторов, для стерилизации воды. Золото служит материалом зубных протезов, химической аппаратуры. Все эти металлы применяются для получения гальванопокрытий: защитных (медь), декоративных (золото, серебро), специальных (токопроводящих,

светоотражательных и др.). Пыль серебра весьма токсична ($ПДК_{Ag} = 0,01 \text{ мг/м}^3$). Из соединений металлов применяются галогениды серебра как светочувствительные материалы (в фотографии $AgBr$), оксиды и хлориды серебра и меди - в источниках тока, оксид меди, для окрашивания стекла и эмалей, медный купорос – для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Все растворимые соединения меди, серебра и золота я д о в и т ы .

Вопросы для самоконтроля

1. При добавлении NH_4OH к раствору $CuSO_4$ выпал осадок, при дальнейшем увеличении концентрации $NaOH$ осадок растворился. Напишите уравнения протекающих реакций.
2. Серебро хорошо растворяется в растворе KCN . Объясните причину растворимости серебра и напишите уравнение реакции.

XV-тема. Общая характеристика элементов VIII-B группы (в примере Fe, Co, Ni). Электронные формулы, нахождение в природе, получение, физические и химические свойства. Переходные металлы VIII группы периодической системы

План:

1. Общая характеристика элементов VIII-B группы (в примере Fe, Co, Ni).
2. Электронные формулы, нахождение в природе.
3. Получение, физические и химические свойства.
4. Переходные металлы VIII группы периодической системы

Опорные слова и выражения: свойства элементов группы группы VIII Б, семейства железа, семейства платины, электронная конфигурация, плотность, энергия ионизации, электродные потенциалы, термодинамическая устойчивость, значение электроотрицательности d-элементов, электронные орбитали элементов платиновой группы, химические свойства, нахождение в природе, применение.

Металлы VIII группы подразделяются на семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Совместно с серебром и золотом последние элементы образуют группу благородных металлов. Металлы семейства железа достаточно распространены, в то время как платиновые металлы относятся к редким элементам. Простые вещества - это металлы белого цвета с серебристым (Fe, Ru, Rh, Ni, Pt), сероватым (Co, Pd) и голубоватым (Os) оттенками.

Сокращенная электронная конфигурация атомов:

$(n-1)d^6ns^2$ у Fe и Os, $4d^75s^1$ у Ru, $(n-1)d^7ns^2$ у Co и Ir;
 $4d^85s^1$ у Rh, $3d^84s^2$ у Ni, $4d^{10}5s^0$ у Pd и $5d^96s^1$ у Pt.

На предвнешних d-подуровнях у атомов элементов находится от 6 до 10 электронов, а на внешних s-подуровнях от 0 до 2 электронов. При переходе от четвертого к пятому и sixthому периодам возрастают радиусы атомов, а от четвертого и пятого к sixthому периоду первая энергия ионизации (таб: 15.1). В одной и той же подгруппе возрастает температура плавления с увеличением порядкового номера (см. рис. 14.1). Плотность металлов увеличивается с ростом периода и мало изменяется внутри периода (табл. 15.1). Элементы платиновой группы имеют более высокое значение ЭО, чем элементы

семейства

железа (см. рис. 15.1).

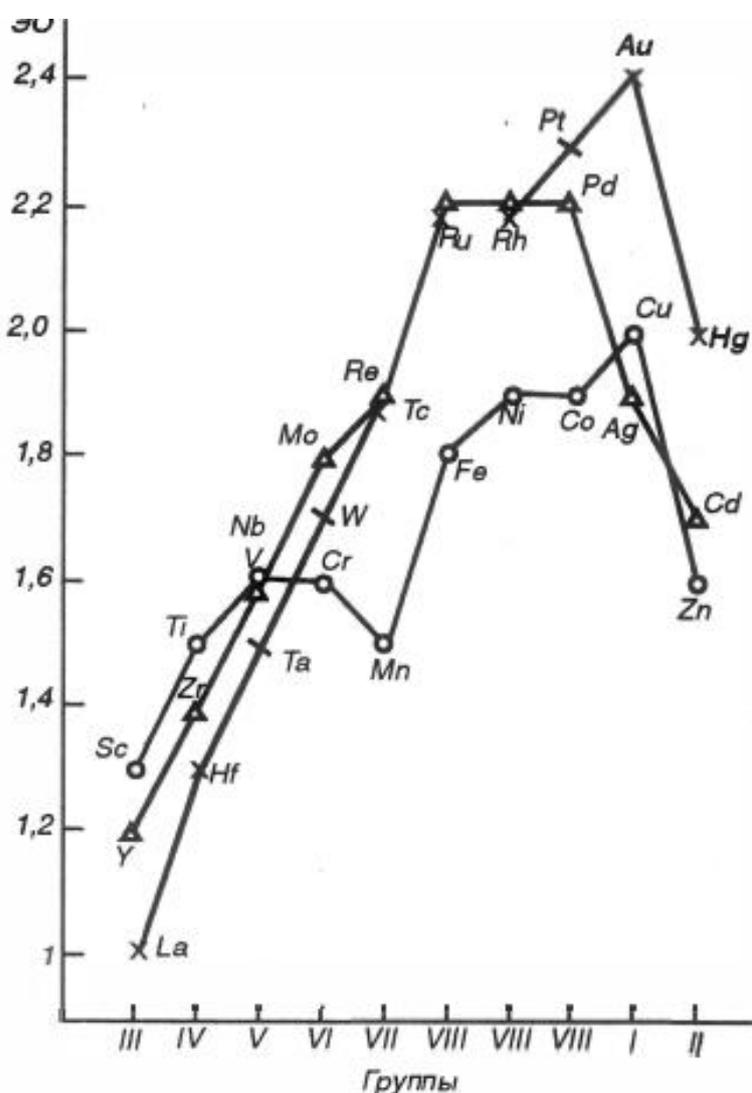


Рис.15.1. Изменение электроотрицательности d-элементов по группам

Стандартные электродные потенциалы элементов семейства железа отрицательнее, а платиновых металлов положительнее потенциала стандартного водородного электрода. Потенциалы электродов принимают более положительное значение с увеличением атомного номера как в периодах, так и в группах (табл. 15.1). Вследствие термодинамической устойчивости и склонности к пассивации металлы платиновой группы характеризуются высокой химической стойкостью. Они встречаются в природе в свободном состоянии. Родий, рутений и иридий не растворимы, а платина, палладий и осмий растворимы в царской водке», палладий также растворим в HNO₃. Родий, рутений и иридий могут быть растворены в расплавах, содержащих окислители (пероксиды, галогены и др.) и лиганды (ОН⁻, Cl⁻ и др.). Например их можно растворить хлорированием смеси порошков металла и NaCl при высокой температуре



Таблица 15.1.

Некоторые сведения о d - элементах VIII группы периодической системы

Д.И. Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металлов при 20°С, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал, В (M ²⁺)
Железо	Fe	7,87	766	0,126	-0,44
Кобальт	Co	8,90	765	0,125	-0,277
Никель	Ni	8,91	743	0,124	-0,250
Рутений	Ru	12,37	710	0,134	+0,45
Родий	Rh	12,41	720	0,135	+0,80
Палладий	Pd	12,02	804	0,137	+0,987
Осмий	Os	22,61	840	0,135	+0,7
Иридий	Ir	22,55	869	0,135	+1,0
Платина	Pt	21,46	867	0,138	+1,2

В то же время железо, кобальт и никель растворяются в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Железо наименее химически стойко из металлов VIII группы.

Все элементы VIII группы проявляют переменную степень окисления. Наиболее характерными степенями окисления являются +2 (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), +3 (Fe, Co, Ir), +4 (Ru, Ir, Pt). Максимальная степень окисления +8 наблюдается у осмия и рутения.

Вследствие наличия вакантных атомных орбиталей и малых размеров атомов и ионов металлы VIII группы образуют огромное число комплексов, большинство из которых имеет высокую прочность. Типичными координационными числами для этих металлов являются 4 и 6. Соответственно комплексы имеют структуру тетраэдра, квадрата или октаэдра. Железо получают в доменных печах восстановлением углеродом (коксом). При этом выплавляют сплав железа с углеродом (до 4%), который называется чугуном. При дальнейшей переработке чугуна в конверторе (продувкой кислородом) или мартене (кислородом, оксидами железа) получают сталь. Годовое производство стали в мире превосходит 500 млн. т. Малоуглеродистая сталь, содержащая до 0,2 % углерода, применяется наиболее широко, в том числе для корпусов автомобилей, труб, проволоки, болтов, кровли и др. Из среднеуглеродистой стали (0,3 - 0,6 % C) изготавливают более прочные изделия и балки, пружины и т.д., из высокоуглеродистых сталей (0,6 - 1,5 %) - ножи, вилки, инструменты. Ответственные детали и изделия производятся из легированных сталей, которые обычно получают в электропечах. В качестве легирующих металлов используется никель и некоторые неметаллы, например кремний. Кремнистые стали применяются при изготовлении электрооборудования, моторов, трансформаторов и т.д.

Никель и кобальт получают путем сложной переработки руд. Конечные стадии заключаются в восстановлении оксидов углеродом или водородом и электролитическом рафинировании. Мировое производство никеля около 700 тыс.т/год, кобальта около 30 тыс.т./год. Никель и кобальт используются как катализаторы некоторых реакций, а радиоактивный кобальт - применяется в

медицине. Широко используется никелирование для получения защитных декоративных покрытий. На основе никеля создано большое число ценных сплавов: жаропрочных - нимоник (59 % Ni, остальное Cr, Co и др.), инконель (73% Ni, остальное Cr, Fe и др.), нихром (60 % Ni, остальное Cr, Fe и др.), алюмель (сплав Ni с Al, Mn, Co, Si), химически стойких – монель (65% Ni, остальное Cu и др.); магнитных – пермаллой (78,5% Ni, 21 ,5% Fe). Сплав никеля (36%) с железом и другими компонентами (инвар) практически не расширяется при повышении температуры до 100°С .

Гидроксид никеля Ni(OH)₂ входит в состав многих щелочных аккумуляторов. На базе кобальта разработаны различные сплавы: магнитные (никель-кобальт), сверхтвердые - стеллит (Ni - Cr - W -Co), победит, ВК (WC + Co), жаропрочные - виталлиум (65% Co +Cr, Ni и Mo). Соединения кобальта используются как красители(синие, пурпурные, фиолетовые) и добавки к гидроксиду никеля в аккумуляторах.

Металлы платиновой группы получают путем разделения самородных смесей металлов, отделения от руд и выделения из шламов, образующихся при производстве никеля, меди и других металлов. Платиновые металлы широко используются в качестве катализаторов различных процессов, а также для изготовления лабораторной посуды, анодов электролизеров. Вследствие высокой твердости и химической стойкости они используются для изготовления контактов и других ответственных деталей электротехнического и радиотехнического оборудования, медицинских инструментов. Сплавы Pt с Rh или Ir применяются в термопарах. Благодаря способности растворять водород, сплав палладия с серебром применяется для очистки водорода. Платина и палладий применяются в ювелирном деле и зубопротезировании. Родий служит покрытием зеркал и рефлекторов.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Укажите причину коррозионной устойчивости ниобия и тантала. Объясните, почему ниобий и тантал нерастворимы в HNO₃ и HF, но растворимы в их смесях.
2. Почему никель растворим, а платина нерастворима в серной кислоте?
3. Каким образом можно растворить родий? Напишите уравнение реакции.

Если в составе первичного никеля имеются примеси серебра, платины и цинка, то какие реакции будут протекать при его электрохимическом рафинировании и где окажутся примеси после рафинирования?

4. Железо можно получить восстановлением его оксидов водородом. Напишите уравнения реакции. Какими преимуществами обладает этот способ по сравнению с традиционным?

XVI – тема. Органическая химия. Органические полимерные материалы. Строение, виды и свойства органических веществ

План:

1. Сущность органической химии
2. Строение веществ
2. Органические полимерные материалы
3. Строение, виды и свойства органических веществ

Опорные слова и выражения: соединения углерода, химическое строение, изомерия, пространственная изомерия, гомологический ряд, алканы, алкены, энергия связи, ковалентная связь, гибридизация, структурная формула, номенклатура органических веществ.

Соединения углерода (кроме наиболее простых) получили названия органических. Это либо природные, либо искусственно полученные вещества. Изучением свойств и превращений органических соединений занимается органическая химия. В настоящей главе рассматривается лишь небольшая часть органических соединений, имеющих важное значение в технике. Особенности органических соединений. Органические соединения очень многочисленны и разнообразны, их число превышает 4 млн. Разнообразие органических соединений в значительной мере обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом. Вследствие высокой прочности связей углерод - углерод образуются цепи, состоящие из большого числа углеродных атомов. Цепи могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклы). Углерод взаимодействует со многими другими атомами. С водородом углерод образует соединения, называемые углеводородами. Разнообразие органических соединений также обусловлено явлением *и з о м е р и и*, которое заключается в существовании веществ одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по структуре и пространственному расположению атомов.

К особенностям органических соединений можно также отнести существование гомологических рядов, у которых каждый последующий член может быть произведен от предыдущего добавлением одной определенной для данного ряда группы атомов. Например, в гомологическом ряду предельных углеводородов такой группой является CH_2 . Гомологический ряд характеризуется общей формулой, например, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ для предельных углеводородов. В то же время происходит закономерное изменение физических свойств элементов по мере увеличения числа групп.

Для большинства органических соединений характерна относительно невысокая скорость химических взаимодействий при обычных условиях. Это обусловлено высокой прочностью ковалентной связи углерод - углерод и углерода с другими атомами и относительно малой разностью энергии связи углерода с различными атомами:

Связь	C – H	C – C	C – Cl	C – N	C – S
Энергия связи, кДж	415	356	327	293	259
Разность электроотрицательностей .	0,4	0,0	0,5	0,5	0,0

В ряду значений электроотрицательности углерод занимает промежуточное положение между типичными окислителями и восстановителями, поэтому разность электроотрицательностей углерода с многими другими атомами относительно невелика. В силу этого химические связи в органических соединениях, как правило, малополярны.

Большинство органических соединений не способно к электролитической диссоциации. Температура плавления большинства органических соединений относительно невысокая (до 100 - 200°C). При высокой температуре они сгорают на воздухе в основном до оксида углерода и паров воды.

Теория химического строения органических соединений А.М.Бутлерова. В 1861 году А.М.Бутлеров сформулировал основные положения теории химического строения.

1 . Атомы в органической молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обуславливает химическое строение молекул.

2 . Молекулы с одинаковым составом могут иметь разное химическое строение и соответственно обладать различными свойствами.

Такие молекулы называют и з о м е р а м и . Для данной эмпирической формулы можно вывести определенное число теоретически возможных изомеров.

3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга, т.е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Следует отметить, что взаимное влияние испытывают не только связанные атомы, но и непосредственно не связанные друг с другом.

4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу. Таким образом, свойства любого вещества могут быть описаны, если известны его химический состав, химическое строение и взаимное влияние атомов. Теория А.М.Бутлерова позволила объяснить особенности свойств органических соединений, в частности явления изомерии.

Изомерия. Различают структурную и пространственную изомерию.

С т р у к т у р н а я и з о м е р и я обусловлена различным порядком связей углеродных атомов (изомерия скелета) или различным расположением функциональных групп или кратных связей (и з о м е р и я п о л о ж е н и я).

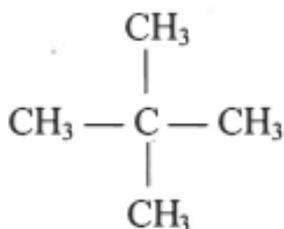
Изомерию скелета можно иллюстрировать изомерами пентана C_5H_{12} :



n-пентан (т.пл. 131,6°C)

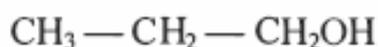


2-метилбутан (т.пл. 160,5°C)

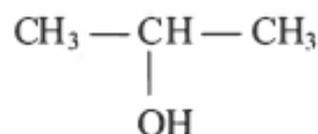


2,2-диметилпропан (т.пл. -20,0°C)

Изомерию положения можно показать на примере пропилового спирта:

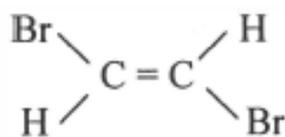
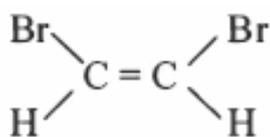


пропиловый спирт
(т.пл. -127 °C)



изопропиловый спирт
(т.пл. -88,5 °C)

Пространственная изомерия обусловлена различным расположением химических связей атомов углерода в пространстве и включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии. Пространственные изомеры называют **стереоизомерами**. К числу геометрических изомеров относятся цис- и транс-изомеры, например изомеры 1,2-дибромэтена:



Оптические изомеры имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, связанных с четырьмя различными атомами или группами атомов. Такие изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света вправо или влево (L-D-изометрия).

Классификация органических соединений. Органические соединения могут иметь открытую и замкнутую цепи и соответственно называются

ациклическими (алифатическими) и **циклическими** соединениями. Ациклические соединения с ординарными (не кратными)

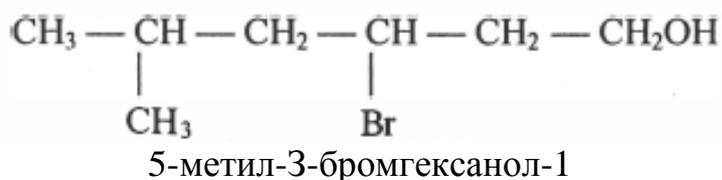
связями между атомами углерода называют п р е д е л ь н ы м и , а с двойными или тройными связями между атомами углерода - н е п р е д е л ь н ы м и соединениями. Циклические соединения подразделяются на карбо- и гетероциклические соединения. К карбоциклическим относятся ароматические и алициклические соединения. Кольца гетероциклических соединений наряду с углеродом содержат другие атомы: азот, кислород, серу, фосфор. Эти атомы и галогены называются о р г а н о г е н а м и . В составе органических соединений могут входить также кремний, металлы и другие элементы. Соединения, в молекулах которых содержатся, кроме органоенов, атомы других элементов, образующих химические связи с углеродом, н а з ы в а ю т с я э л е м е н т о о р г а н и ч е с к и м и с о е д и н е н и я м и , в частности соединения, содержащие металлы, называются металлоорганическими.

В соответствии с международной систематической номенклатурой названия органических соединений строятся из словесных обозначений частей, их структуры и знаков, указывающих способ связей этих частей. Основная часть названия соединения состоит из названия самой длинной неразветвленной цепи атомов углерода. Число углеродных атомов в цепи (кольце) обозначают греческими числительными (кроме первых четырех, обозначаемых "мет"-1 , "эт"-2, "проп"-3, "бут"-4 атома), например, суффикс "гекс"-6, "окт" -8 .

С помощью суффиксов или префиксов обозначают классы соединения. Например, суффикс *-ан* входит в названия предельных соединений (пропан C_3H_8 , гептан C_7H_{14}), *-ин* - соединений с тройной связью в основной цепи (пропин $CH_2-O=CH$), *-ол* - спиртов, префикс *-цикло* - циклических соединений.

С помощью суффикса *-ил* обозначают соответствующие радикалы (например, C_2H_5 - этил). Функциональным группам, входящим в состав соединений присвоены соответствующие названия, например: $COOH$ - карбокси, SO_3H - сульфо, OH - гидроксид, NH_2 - амино, NO - нитрозо. Число одинаковых заместителей обозначают приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.), с помощью цифр обозначают порядковые номера углеродных атомов, у которых имеются боковые цепи или функциональные группы. (Для обозначения

боковых цепей и функциональных групп используются дефисы, запятые, скобки.) В качестве примера приведем название одного соединения



Наряду с систематической существуют другие виды номенклатур. До сих пор используют тривиальные названия, которые исторически получили те или иные соединения.

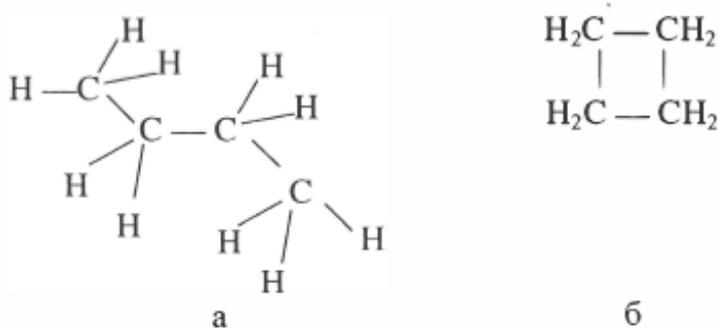
УГЛЕВОДОРОДЫ

Природа химических связей в углеводородах. Атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона.



При образовании химических связей может происходить sp^3 , sp^2 - или sp -гибридизация атомных орбиталей углерода.

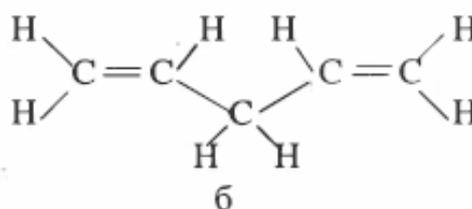
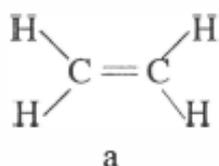
При sp -гибридизации возникают четыре равноценные орбитал и, расположенные в пространстве относительно друг друга под углом $109,5^\circ$. Каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи с другими атомами углерода и с атомами водорода. В результате образуются предельные углеводороды или алканы, у которых все валентности углеродных атомов насыщены (а) :



Простая углерод-углеродная связь способна вращаться вокруг своей оси, поэтому происходит постоянное изменение (конформация) формы молекул. Вследствие внутреннего движения в молекулах углеродные цеп и могут образовывать кольца (циклы), в результате возникают алициклические соединения или циклоалканы (б).

В случае sp^2 -гибридизации у атома углерода появляются три гибридные орбитали и сохраняется одна негибридная p -орбиталь. Гибридные орбитали находятся в одной плоскости под углом 120° (градусов) относительно друг друга, а p -орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. Соответственно атом углерода образует три σ -связи с атомом углерода и атомами водорода и одну π -связь с атомом углерода.

При sp^2 -гибридизации атомных орбиталей у двух атомов углерода образуются алкены - непредельные углеводороды с одной двойной связью (а), а при sp^2 -гибридизации атомных орбиталей у четырех атомов углерода образуются диены (алкадиены) – непредельные углеводороды с двумя двойным и связям и (б) sp^2 -Гибридизация шести



атомов углерода приводит к замыканию шестичленного кольца и возникновению плоской молекулы бензола. У каждого атома углерода имеется также по одному негибридизированному p -электрону, который в случае бензола является нелокализованным. Эти шесть p -электронов образуют сопряженные π -связи и принадлежат всем атомам углерода в молекуле. Поэтому молекула бензола изображается следующей схемой:

При sp^2 -гибридизации у атома углерода возникают две гибридные



орбитали под углом 120° относительно друг друга и сохраняются две негибридные p -орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу.

Атом углерода образует две σ -связи с атомом углерода и с атомом водорода и две π -связи с атомом углерода. В результате образуется алкин - непредельный углеводород с тройной связью:

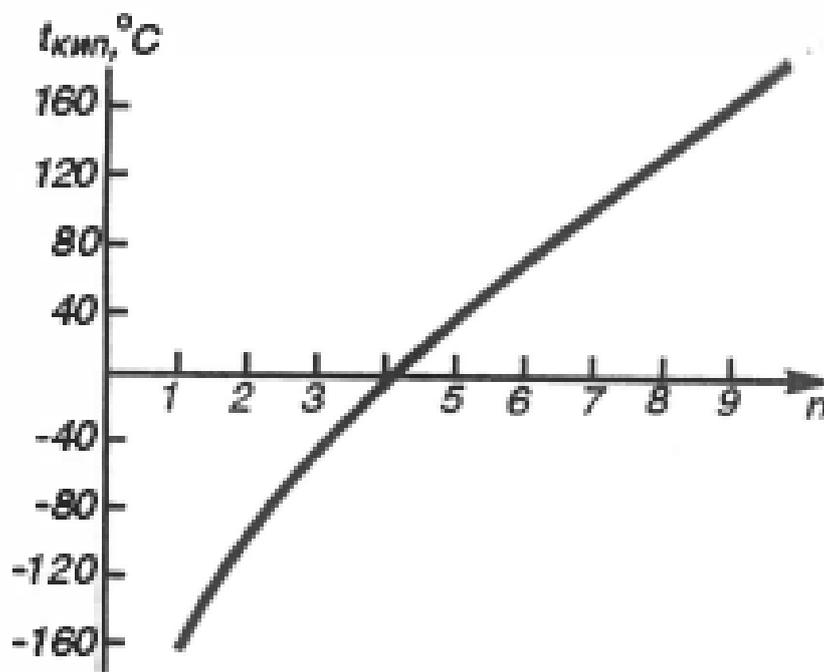


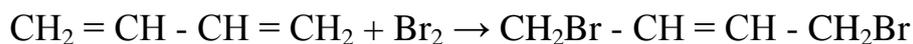
Рис . 15.1. Зависимость температуры кипения углеводородов от длины углеводородной цепи

Алканы. Гомологический ряд алканов или парафиновых углеводородов характеризуются формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Низшие алканы являются газами, промежуточные - жидкостями, (рис. 15 . 1), высшие – твердыми веществами. Алканы в основном получают из природного газа, нефти и угля. Вследствие насыщенности и малополярного характера химических связей алканы при обычных условиях химически инертны, не вступают в реакции присоединения, не реагируют со щелочами и кислотами.

Однако у них происходит замещение атома водорода галогенами и другими атомами. Такие реакции обычно идут по цепному радикальному механизму. Алканы широко используются как составные части многих видов топлива, также и как смазочные материалы.

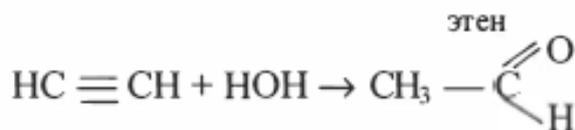
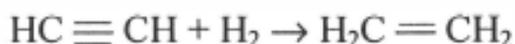
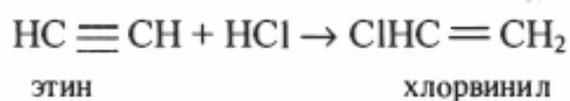
Алкены. Это непредельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , имеющие одну двойную связь. Их называют также олефинами или этиленовыми углеводородами. Одним из основных методов их получения

реагенты при взаимодействии с диенами присоединяются в положения 1,4 или 1,2. Реакция сопровождается не только разрывом, но и перегруппировкой связей, например:



Алкадиены с сопряженными двойными связями легко вступают в реакцию полимеризации, на этом их свойстве основано получение каучуков.

Алкины. Это углеводороды с тройной связью с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейший алкин $\text{HC} \equiv \text{CH}$, называемый этином или ацетиленом, широко используется в кислородно-ацетиленовых горелках, в которых пламя имеет очень высокую температуру (3200 К). Алкины, будучи ненасыщенными соединениями, обладают высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакцию присоединения, превращаясь в алкены или алканы и их производные, например:

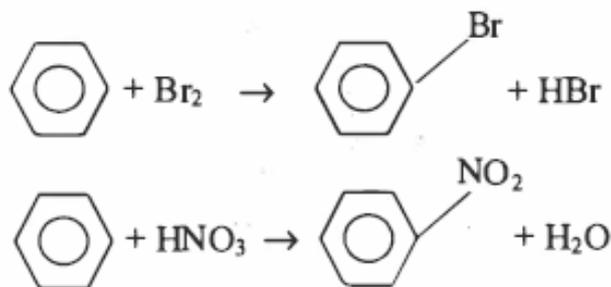


этаналь (ацетальдегид)

Этины также могут полимеризоваться.

Ароматические углеводороды. Это планарные (плоские) циклические соединения, у которых образуется единая сопряженная система электронов. Типичным представителем ароматических углеводородов является бензол. Как было показано ранее, негибридизированные p-электроны атомов углерода в бензоле образуют систему сопряженных нелокализованных π -Связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, по энергии и длине они занимают промежуточное положение между ординарными и двойными связями. Поэтому бензол и его гомологи ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) достаточно устойчивы, реакции их окисления и присоединения протекают с трудом. Для

ароматических углеводородов характерна реакция электрофильного замещения водорода на другие атомы или группы атомов, например:



Водород можно также заменить на сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$, гидроксигруппу OH , алкильные радикалы. В результате реакции замещения образуются соединения, в названия которых входит название радикала фенила - C_6H_5 . Ароматические радикалы называют арильными (Ar). Наряду с моноциклическими существуют полициклические ароматические углеводороды, например:



Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) применяются в органическом синтезе, в том числе при получении красителей, кристаллов, сцинтилляционных счетчиков.

Все ПАУ весьма токсичны, а некоторые из них, особенно бенз(а)пирен, канцерогены.



ПДК в воздухе для БП составляет всего $10 \cdot 10^{-9} \text{ г/м}^3$. ПАУ попадают в воздух в основном из выхлопов автомобилей и выбросов коксохимических производств. Есть ПАУ и в сигаретном дыме.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Что такое углеводороды, предельные углеводороды, алканы, циклоалканы, изомеры, гомологи.
2. Напишите формулу структурного изомера C_5H_{12} , содержащего четвертичный углеродный атом.
3. Проверьте, знаете ли вы общие формулы: алканов, циклоалканов; правила номенклатуры алканов и циклоалканов; типы реакций: горение, замещение (галогенирование, нитрование), присоединение (гидрирование), разложение.
4. Напишите все структурные изомеры гексена.
5. Напишите уравнения взаимодействия пентена и пентина с HBr
6. Сколько изомерных алкенов могут соответствовать эмпирической формуле C_5H_{10} ? Составьте структурные формулы этих изомеров и назовите их.
7. Сколько изомеров существует у бутана? Постройте их структурные формулы.
8. Из перечисленных ниже органических соединений укажите две группы изомеров: а) 2-метил-4-этилгексан; б) 3-метилгептан; в) 3-этилгексан; г) 2,2-диметилгептан; д) 2,4-диметилгексан, е) 2-метилоктан.
9. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих эмпирической формуле C_8H_{10} и содержащих ароматическое кольцо. Назовите эти соединения.
10. Какова масса соединений, образующихся при взаимодействии 106,5 г хлора и 16 г метана?

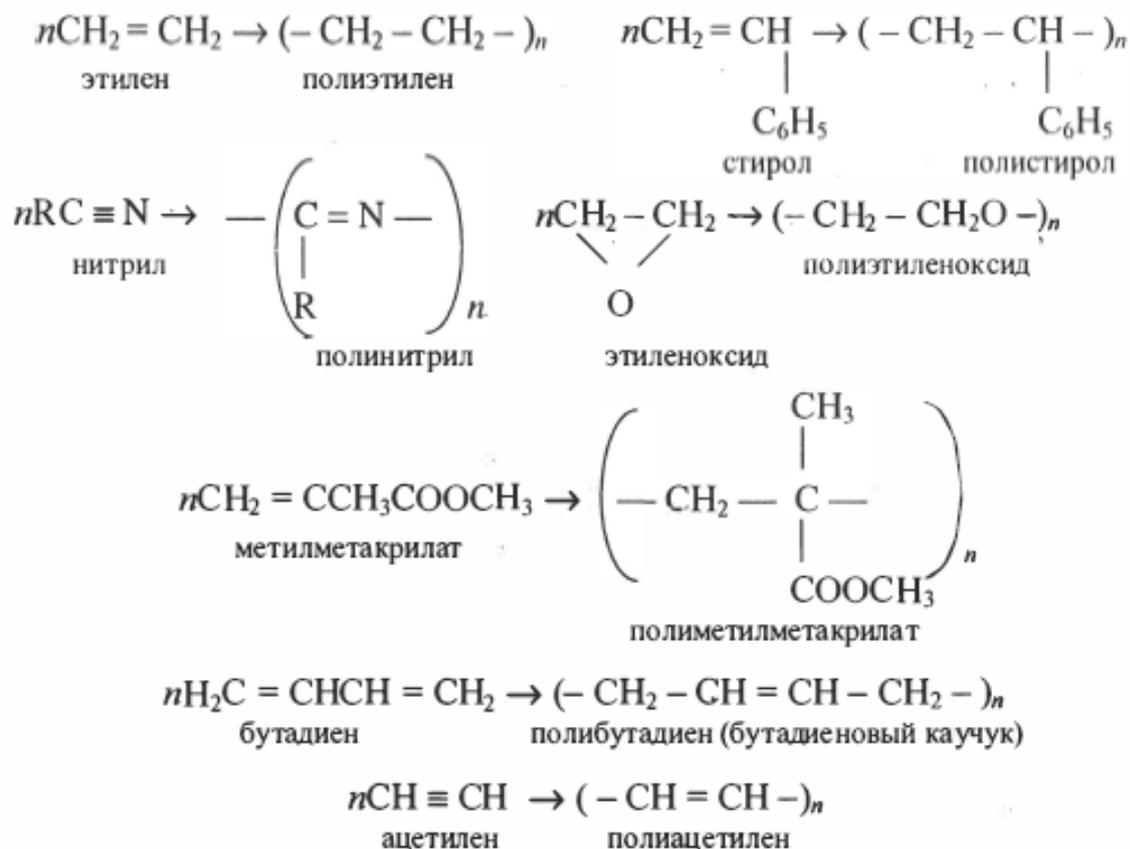
XVII – тема. Химия полимеров. Способы получения полимеров. Состав, строение и свойства полимеров. Композиционные материалы. Полимерные пленки и клеи. Пластмассы.

План:

1. Химия полимеров.
2. Способы получения полимеров.
3. Состав, строение и свойства полимеров.
4. Композиционные материалы.
5. Полимерные пленки и клеи.
6. Пластмассы.
- 7.

Опорные слова и выражения: полимеры, природные полимеры, неорганические, органические и элементоорганические полимеры, гомополисахариды, искусственные полимеры, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, фосфат целлюлозы, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, ацетилованный крахмал, нитрокрахмал, полиэтилен, политетрафторэтилен, полимеризации или поликонденсации.

Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые



По числу видов участвующих мономеров различают гомополимеризацию (один вид мономера) и сополимеризацию (два и более видов мономеров).

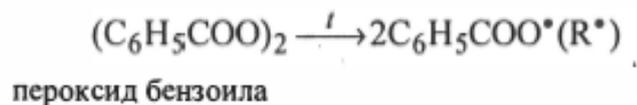
Полимеризация - самопроизвольный экзотермический процесс ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$), так как разрыв двойных связей ведет к уменьшению энергии системы. Однако без внешних воздействий (инициаторов, катализаторов и т.д.) полимеризация протекает обычно медленно. Полимеризация является цепной реакцией. В зависимости от характера активных частиц различают радикальную и ионную полимеризации.

При радикальной полимеризации процесс инициируется свободными радикалами. Реакция проходит через несколько стадий:

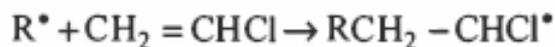
а) инициирование; б) рост цепи; в) передача или обрыв цепи:

а) инициирование - образование активных центров - радикалов и макрорадикалов - происходит в результате теплового, фотохимического, химического, радиационного и других видов воздействий.

Чаще всего инициаторами полимеризации служат пероксиды, азосоединения (имеющие функциональную группу $-\text{N} = \text{N}-$) и другие соединения с ослабленными связями. Первоначально образуются радикалы, например:

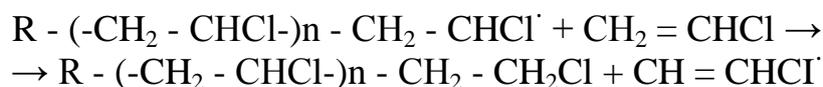


Затем образуются макрорадикалы, например при полимеризации хлорвинила:

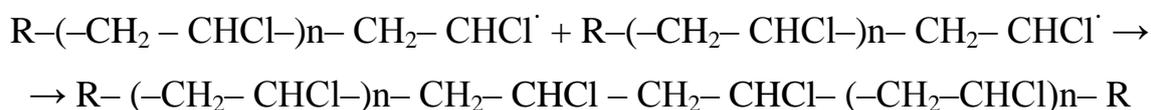


б) рост цепи происходит за счет присоединения к радикалам образующихся мономеров с получением новых радикалов;

в) передача цепи заключается в переносе активного центра на другую молекулу (мономер, полимер, молекулы растворителя):



В результате рост цепи прекращается, а молекула-передатчик, в данном случае молекула мономера, инициирует новую реакцию цепь. Если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи. В стадии обрыва цепи происходит взаимодействие радикалов с образованием валентно-насыщенных молекул:



Обрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют и н г и б и т о р а м и .

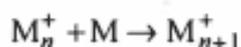
Таким образом, регулирование длины и соответственно молекулярной массы макромолекул можно осуществлять с помощью инициаторов, ингибиторов и других веществ. Тем не менее передача и обрыв цепи могут происходить на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют различную молекулярную массу, т.е. полидисперсны. Полидисперсность является отличительной особенностью полимеров.

Радикальная полимеризация служит промышленным способом синтеза многих важных полимеров таких, как поливинилхлорид $[- CH - CHCl -]_n$,

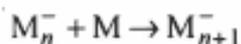
поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$, полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, полиакрилат $[-CH_2-C(CH_3)(COOR)-]_n$, полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, полидиены $[-CH_2-C(R)=CH-CH_2-]_n$, и различных сополимеров.

Ионная полимеризация также происходит через стадию образования активных центров, роста и обрыва цепи. Роль активных центров в этом случае играют анионы и катионы. Соответственно различают **анионную** и **катионную** полимеризацию. Инициаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения, в том числе протонные кислоты, например H_2SO_4 и HCl , неорганические апротонные кислоты ($SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ и др.), металлоорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$ и др. В качестве инициаторов анионной полимеризации используются электронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Часто одновременно используется несколько инициаторов полимеризации.

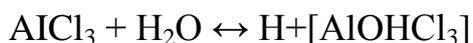
Рост цепи можно записать уравнениями реакции: при катионной полимеризации



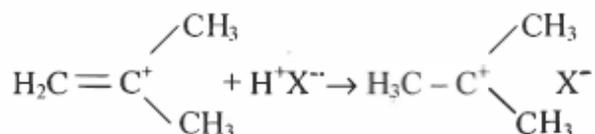
при анионной полимеризации



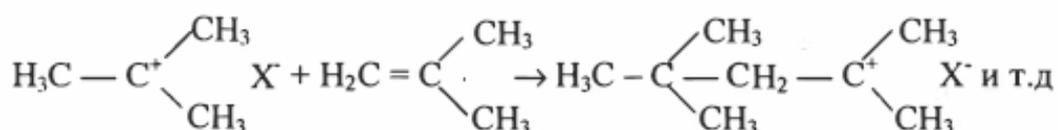
Рассмотрим в качестве примера катионную полимеризацию изобутилена с инициаторами $AlCl_3$ и H_2O . Последние образуют комплекс



Обозначив этот комплекс формулой H^+X^- , процесс иницирования полимеризации можно представить в виде



В возникающий комплексный катион вместе с противоионом X^- образует макроион, который обеспечивает рост цепи:



С помощью некоторых комплексных инициаторов удается получить полимеры, имеющие регулярную структуру (стереорегулярные полимеры). Например, таким комплексным инициатором может быть комплекс тетрахлорида титана и триалкилалюминия AlR_3 .

Метод ионной полимеризации используется в производстве полиизобутилена $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$, полиформальдегида $[-\text{CH}_2\text{O}-]_n$, полиамидов, например поли- ϵ -капроамида (капрона) $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$, синтетических каучуков, например бутадиенового каучука $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.

Методом полимеризации получают 3/4 всего объема выпускаемых полимеров. Полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе.

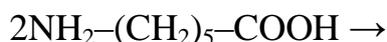
П о л и м е р и з а ц и я в м а с с е (в блоке) - это полимеризация жидкого мономера (мономеров) в неразбавленном состоянии. При этом получают достаточно чистый полимер. Основная сложность проведения процесса связана с отводом теплоты. При полимеризации в растворе мономер растворен в растворителе. При таком способе полимеризации легче отводить теплоту и регулировать состав и структуру полимеров, однако возникает задача удаления растворителя.

Э м у л ь с и о н н а я п о л и м е р и з а ц и я (полимеризация в эмульсии) заключается в полимеризации мономера, диспергированного в воде. Для стабилизации эмульсии в среду вводят поверхностно-активные вещества. Достоинство способа - легкость отвода теплоты, возможность получения полимеров с большой молекулярной массой и высокая скорость реакции, недостаток - необходимость отмывки полимера от эмульгатора. Способ широко применяется в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилакрилата и др.

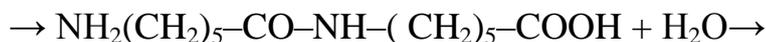
При **с у с п е н з и о н н о й п о л и м е р и з а ц и и** (полимеризации в суспензии) мономер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости. В результате реакции образуются полимерные гранулы размером от 10^{-6} до 10^{-3} м. Недостаток метода - необходимость стабилизации суспензии и отмывки полимеров от стабилизаторов.

При **газовой полимеризации** мономер находится в газовой фазе, а полимерные продукты - в жидком или твердом состоянии. Метод применяется для получения полипропилена и других полимеров.

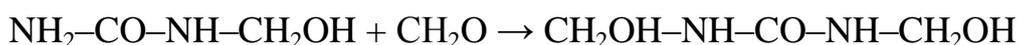
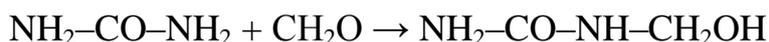
Поликонденсация. Реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.), называется поликонденсацией. Существенный вклад в изучении процессов поликонденсации внесли российские ученые В.Коршак, Г.Петров и другие, из зарубежных ученых - У.Карозерс, П.Флори, П.Морган и др. Поликонденсация бифункциональных соединений получила название линейной, например:



аминокапроновая кислота



Конечным продуктом будет поли-ε-капроамид $[-CO-NH-(CH_2)_5-]_n$. Поликонденсация соединений с тремя или более функциональными группами называется **трехмерной**. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:

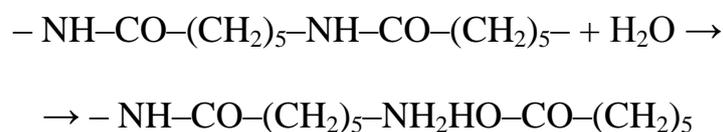


На первом этапе синтезируется олигомер линейной структуры :



На втором этапе при нагревании в кислой среде происходит дальнейшая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и возникновением сетчатой структуры:

этом промежуточные продукты являются стабильными, т.е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции (H₂O, NH₃, HCl, CH₂O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и др.), например:



Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

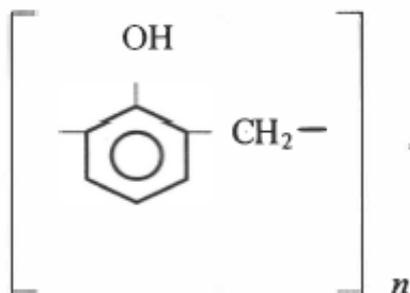
Монофункциональные соединения, присутствующие в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя неактивные соединения. Это приводит к обрыву цепи, поэтому исходные мономеры должны быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут образовываться в ходе реакции из-за термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе. Поликонденсацию в расплаве ведут без растворителей, нагревая мономеры при температуре на 10–20°C выше температуры плавления (размягчения) полимеров (обычно 200–400°C). Процесс начинается в среде инертного газа и заканчивается в вакууме.

При поликонденсации в растворе используют растворитель, который также может служить абсорбентом низкомолекулярного продукта. Межфазная поликонденсация происходит на границе раздела фаз газ – раствор или двух несмешивающихся жидкостей и обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поли-ε-капроамид(капрон), полигексаметиленадипинамид(найлон) $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$, полиэфиры (полиэтилентерефталат $[-(-\text{OC})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n$),

полиуретаны $[-\text{OROCONHR}'\text{HCO}-]_n$, полисилоксаны $[-\text{SiR}_2-\text{O}-]_n$,
полиацетали $[-\text{OROCHR}'-]_n$, фенолоформальдегидные смолы



мочевиноформальдегидные смолы и др.

Таким образом, полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. Полимеризация протекает по цепному механизму. При поликонденсации образуются как полимеры, так и низкомолекулярные продукты.

Вопросы для самоконтроля

1. Основные понятия химии полимеров; номенклатура полимеров; принципы классификации полимеров
2. Что такое полимер? Дайте определение.
3. Что такое олигомер? Дайте определение.
4. Почему структура макромолекул влияет на свойства полимеров?
5. Назовите области применения полимеров.
6. Как классифицируют свойства полимеров?
7. Почему нужно знать свойства полимеров?
8. Перечислите основные направления реализации свойств полимеров.
9. Какие проблемные задачи должны быть решены в области полимерных материалов?
10. Что такое карбоцепной полимер? Приведите пример карбоцепного и оксикарбоцепного полимера.
11. Напишите структурную формулу винилацетата. Приведите схему полимеризации этого соединения.
12. Приведите схему сополимеризации акрилонитрила, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ и винилацетата.
13. Приведите схему поликонденсации терефталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ и этиленгликоля.

XVIII – тема. Химия и охрана окружающей среды. Техническое развитие и экологические проблемы

План:

1. Химия и охрана окружающей среды.
2. Экология окружающей среды
3. Техническое развитие и экологические проблемы

Опорные слова и выражения: экология окружающей среды, экологические проблемы, выбросы отходов, экологические проблемы, воздействие человеческой деятельности на природу, утилизация промышленных отходов, переработка отходов

Ухудшение экологии окружающей среды стоило ждать уже давно. Выбросы отходов производства в воздух и в воду. Неправильное использование удобрений и применение химикатов в агрономии. Аварии нефтепроводов и нефтетанкеров, аварии на атомных станциях. Химические утечки из хранилищ (например, боевых отравляющих веществ). Полеты самолетов и космических ракет, выбросы автомашин и многое–многое другое всего и не перечислишь. Это самые основные загрязнители воды, земли, воздуха, животных и растений. Отравление происходит вместе с круговоротом веществ в экосистеме, от почвы с растениями до млекопитающих с человеком. Для чистоты экологии обозначили методы защиты, выполняя которые можно значительно снизить количество выбросов в окружающую среду (как со стороны химии, так и со стороны экологии).

В основе многих современных экологических проблем различных уровней (глобальных, региональных, локальных) лежат реальные химические процессы. Для решения этих проблем необходимо выявить химическую причину их возникновения. «Химизация» экологии вызвана современными достижениями химической науки.

При рассмотрении законов химии, химических реакций и свойств различных веществ ваше внимание обращалось на токсичность некоторых веществ, на возможные экологические последствия тех или иных процессов. Однако это были в основном разрозненные сведения.

Имеется необходимость в сжатой форме представить основные взаимосвязи химических реакций и экологии, потенциальные и реальные вредные последствия химических процессов, используемых в различных областях техники а также возможности химии в решении экологических проблем общества.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЩЕСТВА

Общеизвестно, что человек на 70 % состоит из воды. Поэтому состояние вод мирового океана напрямую отражается на качестве нашей жизни и здоровье. Счет увеличивается явно не в нашу пользу: сброс в водоёмы радиоактивных отходов, нефти, сточных вод из канализаций, водопроводов – это лишь неполный перечень источников, влияющих на изменение количества и качества воды в гидросфере. Последствия могут быть очень неблагоприятными, если мы не изменим свои привычки. Истина проста: наши ежедневные поступки способны перевесить чашу весов в ту или иную сторону.

За последние сто лет стали использоваться около сотни тысяч новых химикатов. Эти химикаты попадают в воздух, почву, воду и пищевые продукты. Относительно немногие из них прошли проверку на предмет воздействия на здоровье человека. Но, как оказалось, многие из тех, что прошли проверку, способствуют развитию раковых и других заболеваний.

Загрязнение окружающей среды. Существуют разные источники химических загрязнителей окружающей среды: источники металлических токсикантов (Hg, Pb, и др.) и неметаллических загрязнителей воздуха (NO₂ и другие оксиды азота, SO₂, H₃S и прочие вещества), выбрасываемые сернокислотными и металлургическими заводами, процессы сжигания природного газа и т.д. К загрязнителям окружающей среды относятся многие продукты химических производств: хлорорганические соединения (ДДТ и др.), фосфорорганические (карбофос, хлорофос и др.), активные вещества, фенол, неорганические соединения ртути. Причины производственного загрязнения окружающей среды состоят в том, что ряд химических производств использует уже морально устаревшие технологии. В их работе не всегда соблюдаются допустимые технологические режимы и предельно допустимые концентрации выбросов, неэффективно работают очистительные сооружения. Часто непродуманным нерентабельным является размещение производств и использование сырья и энергии. Главным источником разрушительных для природы процессов – экстенсивный путь развития производств, технократическое мышление людей.

Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает и определенные, в том числе экологические проблемы. В результате деятельности человека в окружающую среду попадает большое число вредных веществ. К наиболее токсичным относятся тяжелые металлы и неметаллы II, V и VII групп таблицы Д.И. Менделеева (рис.18.1).

Наиболее опасными из них являются бериллий, ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма и теллур. Токсичные элементы принимают участие в природном кругообороте (рис.18.2), заканчивающемся на животных и человеке, в организме которых эти элементы могут накапливаться. К группе опасных элементов нужно отнести фтор и хлор из-за их токсичности и газообразного состояния при обычных условиях. Кроме того, хлор реагирует со многими веществами с образованием очень токсичных веществ, например диоксина. Деятельность человека порождает также большое число токсичных неорганических и органических соединений, попадающих в окружающую среду, например, печально известный пестицид - ДДТ, полициклические ароматические углеводороды и др.

Периоды	Группы элементов												
	VIВ	VIIВ	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	—	—	—	—	—	—	—	Be	—	—	—	—	F ₂
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	P	—	Cl ₂
4	Cr	Mn	—	Co	Ni	Cu	—	—	Ga	—	As	Se	Br ₂
5	—	—	—	Rh	Pd	Ag	Cd	—	In	—	Sb	Te	—
6	—	—	Os	—	Pt	Au	Hg	—	Tl	Pb	Bi	—	—

Рис. 18.1. Токсичные элементы в периодической системе Д.И. Менделеева

Некоторые из них вызывают массовое отравление людей, например, при аварии в Бхопале (Индия) из-за утечки токсичного полупродукта метил изоцианата погибло более 2500 человек. Другие действуют в течение длительного времени, например, вредные пестициды. Некоторые токсичные

вещества в природе разлагаются и их токсичность постепенно снижается. Известны и явления противоположного характера. Ртуть под воздействием некоторых бактерий образует очень токсичные органические соединения, например, диметил ртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, способные проникать сквозь мембраны клеток организма и оказывать длительное вредное воздействие. Некоторые морские растения могут синтезировать из ароматических углеводов канцерогены, например бензапирен. В настоящее время деятельность человека заметно влияет на литосферу, атмосферу и гидросферу, причем изменения принимают планетарный характер.

Высокими темпами расходуются сырьевые ресурсы. Так, например, в 1990 годах в мире потреблялось в год (в миллионах тонн условного топлива*) нефти - 4700, угля - 3100 и газа - 2600. Ежегодно на поверхности Земли возрастает количество различных веществ, в том числе токсичных, например: фосфора - на 7,4 млн. т, свинца - на 5,7 млн. т, урана - на 230 тыс. т, мышьяка - на 190 тыс. т, ртути - на 79 тыс. т.

(* Условным называется топливо, имеющее удельную теплоту сгорания 29,31 МДж/кг.)

Электростанциями, транспортом и предприятиями выбрасывается в атмосферу огромное количество вредных веществ, причем выброс этих веществ постоянно возрастает. Поступающие в атмосферу вещества взаимодействуют с окружающей средой не только на месте выброса, но и в районах, куда они переносятся в виде газа, капелек жидкости и твердых частиц воздушными течениями. За последние годы во многих районах земного шара выпадают дожди, у которых pH значительно ниже 7 («кислотные дожди»).

Антропогенные выбросы в атмосферу вызвали крупные экологические последствия планетарного масштаба, такие как озоновые дыры и «парниковый» эффект. С развитием атомной энергетики появилась опасность радиоактивного заражения больших территорий, как это произошло в результате Чернобыльской аварии.

Большое количество вредных компонентов сбрасывается в водные бассейны. Основными причинами загрязнения гидросферы является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными,

коммунальными и сельскохозяйственными предприятиями. Реки и моря загрязняются токсичными металлами, поверхностно-активными веществами, нефтепродуктами и т.д. Расход чистой воды на Земле составляет около 40% речных стоков. Если сохранятся существующие темпы загрязнения водных бассейнов, то к 2030 г. все мировые ресурсы пресных вод могут оказаться исчерпанными.

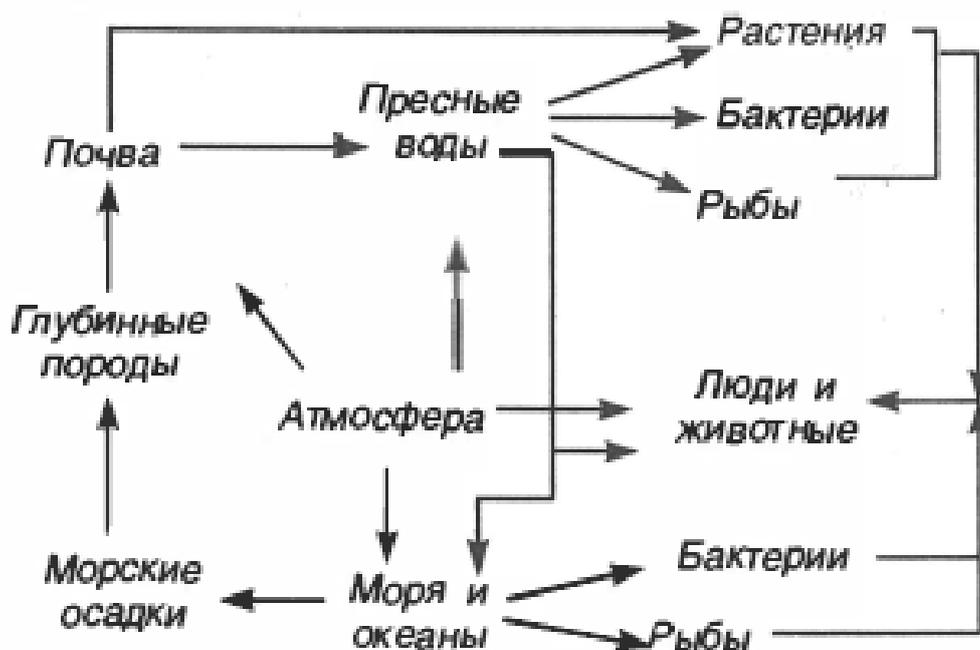


Рис . 18. 2 . Природный кругооборот, в котором участвуют токсичные элементы в природе

Ущерб, наносимый загрязнением окружающей среды, огромен. Поэтому экологические проблемы находятся в центре внимания человечества. Этот вопрос рассматривался на мировом форуме в Рио-Жанейро, принявшем декларацию о необходимости устойчивого (без кризисов) развития человечества на Земле, и других мировых конгрессах.

Роль химии в решении экологических проблем. Химические производства загрязняют окружающую среду своими отходами, выбросами, опасными продуктами производства. С другой стороны, наука и химическая промышленность, используя уникальную возможность синтезировать вещества, не существующие в природе, создают средства защиты окружающей среды и здоровья человека, средства утилизации отходов. Решается проблема

вторичной переработки бытовых отходов, замены опасных, но важных (для промышленности, медицины, сельского хозяйства и других отраслей) веществ более безопасными. Химические процессы играют важнейшую роль в экологической проблеме. Подавляющее большинство вредных выбросов электростанций, транспорта, промышленных и сельскохозяйственных предприятий являются продуктами различных химических реакций окисления (горения), восстановления, разложения и т.п. Понимание специалистами этих реакций способствует принятию правильных решений по снижению или полному устранению вредных последствий.

Источником вредных воздействий на природу является и химическая промышленность. К настоящему времени в окружающую среду выброшено около 3 млн. новых химических соединений, к которым природа не приспособлена. Следует, однако, отметить, что использование достижений химии является важным условием решения экологических проблем. Химическая промышленность производит ряд реагентов, адсорбентов, ионообменных смол и других веществ без которых невозможна очистка сточных вод и других выбросов.

Неотъемлемой чертой химической промышленности является повышение степени комплексного использования исходного сырья. На базе использования законов химии удастся решить многие, экологические задачи не только в химической, но и в других отраслях промышленности. Наиболее перспективный метод решения экологических проблем заключается в создании безвредных и безотходных процессов.

Итак, воздействие человека на литосферу, гидросферу и атмосферу принимает планетарный характер, поэтому необходимы адекватные меры по предотвращению экологических катастроф планетарных масштабов.

Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Если концентрация растворенного соединения кадмия (ПДК 10-2 мг/л) в сточной воде составляет 10 ммоль/л, то во сколько раз необходимо разбавить воду, чтобы можно было сливать ее в канализацию?
2. Приведите источники и механизм появления серной кислоты в атмосфере?

3. Загрязнение окружающей среды и его последствия. Современные методы контроля загрязняющих веществ в окружающей среде. Перечислите основные направления природозащитных мероприятий.
4. Природные ресурсы как важнейшие объекты охраны окружающей среды, их рациональное использование и охрана. Природно-ресурсный потенциал России.
5. Перечислите и охарактеризуйте органы, осуществляющие контроль за рациональным использованием природных ресурсов.
6. В чем заключается современный экологический кризис и причины его возникновения.
7. Охарактеризуйте этапы взаимодействия общества и природной среды в процессе производства.
8. Что подразумевается под понятием «экологизация»? В чем ее сущность?
9. Что является источниками загрязнения и загрязнителями водных ресурсов? Каковы последствия загрязнения водных объектов? Рациональное использование и охрана водных ресурсов.
10. Что является источниками загрязнения и загрязнителями атмосферы? Каковы последствия загрязнения атмосферного воздуха? Охрана атмосферного воздуха.
11. Что является источниками загрязнения и загрязнителями почвы? Каковы последствия загрязнения атмосферного почв?

II МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Методические указания решения типовых задач по химии

1-практическая работа

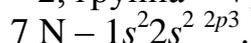
Тема: Составление электронной формулы элементов. Решение задач по строению атома и ядерных реакции.

Примеры решения задач

Пример 1. Запишите электронные формулы элементов под номерами 7 и 33.

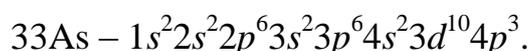
Сколько атомных орбиталей p -подуровня заполнено у данных элементов? К какому семейству они относятся? У какого из них наиболее выражены металлические свойства?

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 заполнят все три орбитали, на каждой из которых будет присутствовать по одному электрону.

Находим элемент под номером 33 в периодической таблице Менделеева: 33 As – мышьяк (период – 4, группа – V).



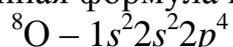
При составлении данной формулы учтем правило Клечковского. В начале заполняются $4s$ -орбиталь, затем $3d$ -орбиталь, затем $4p$ -орбитали. В

соответствии с правилом Хунда вначале заполняются 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 , ml , ms , 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). Спиновое 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:

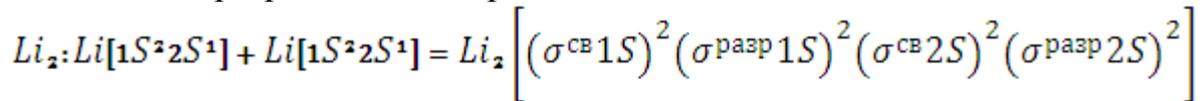


В таком состоянии атом углерода способен образовывать соединения, где он будет четырёхвалентен.

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 .

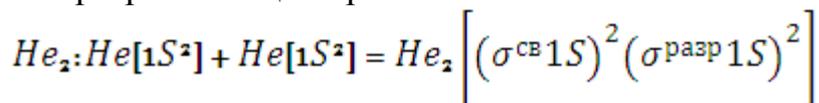
В системе из двух атомов лития Li_2 шесть электронов; четыре на связывающих и два на разрыхляющих орбиталях:



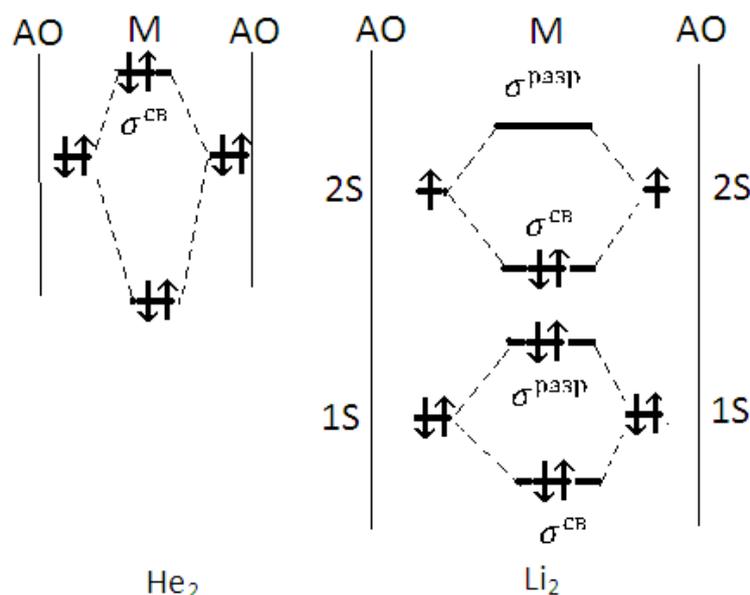
Перекрытие равных по энергии атомных $1s$ орбиталей атомов лития даст две s -орбитали, связывающую и разрыхляющую, которые согласно принципа минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами.

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

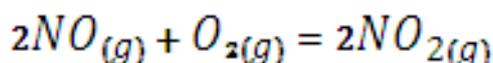
1. Какая из химических связей H-I, H-P, H-S, H-Cl, H-Br является наиболее полярной? Укажите в каждой паре наиболее электроотрицательный элемент.
2. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NO, N₂H₄, C₂H₂, F₂. Какие из представленных молекул полярны?
3. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: HCl, J₂, CO, H₂. Какие из представленных молекул полярны?
4. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: H₂S, CF₄, MgO, N₂. Какие из представленных молекул неполярны?
5. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: AgI, N₂, H₂Se. Какие из представленных молекул полярны?
6. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: HBr, CaC₂, PH₃. Какие из представленных молекул полярны?
7. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: J₂, C₂H₆, N₂O₅. Какие из представленных молекул неполярны?
8. Укажите химические соединения с полярными ковалентными связями: NH₃, CaF₂, SO₂. Какие из представленных молекул неполярны?
9. Укажите химические соединения с неполярными ковалентными связями: SF₆, BeO, CO₂. Какие из представленных молекул полярны?
10. Определите тип химической связи в соединениях: SiF₄, PCl₃, Cl₂O. 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 SiH₄, PH₃, H₂S полярность ковалентной связи увеличивается или уменьшается?
14. В ряду B₂, BF₃, CF₄, OF₂ 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: H₂S, H₂O, 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:

$$W_{1np} = k_{np} C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} = k_{np} \left(\frac{N_{\text{NO}}}{V} \right)^2 \frac{N_{\text{O}_2}}{V} = \frac{N_{\text{NO}}^2 N_{\text{O}_2}}{V^3}$$

$$W_{1obp} = k_{obp} C_{\text{NO}_2}^2 = k_{obp} \left(\frac{N_{\text{NO}_2}}{V} \right)^2 = k_{obp} \frac{N_{\text{NO}_2}^2}{V^2}$$

При уменьшении общего объема газовой смеси в три раза закон действующих масс для новых условий имеет вид:

$$W_{2np} = k_{np} C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} = k_{np} \left(\frac{N_{\text{NO}}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 \frac{N_{\text{O}_2}}{\frac{1}{3}V} = k_{np} \frac{N_{\text{NO}}^2 N_{\text{O}_2}}{\left(\frac{1}{3}V \right)^3} = k_{np} \frac{27N_{\text{NO}}^2 N_{\text{O}_2}}{V^3}$$

$$W_{2obp} = k_{obp} C_{\text{NO}_2}^2 = k_{obp} \left(\frac{N_{\text{NO}_2}}{\frac{1}{3}V} \right)^2 = k_{obp} \frac{N_{\text{NO}_2}^2}{\left(\frac{1}{3}V \right)^2} = k_{obp} \frac{9N_{\text{NO}_2}^2}{V^2}$$

$$\frac{W_{2np}}{W_{1np}} = \frac{k_{np} \frac{27N_{\text{NO}}^2 N_{\text{O}_2}}{V^3}}{k_{np} \frac{N_{\text{NO}}^2 N_{\text{O}_2}}{V^3}} = 27$$

$$\frac{W_{2обр}}{W_{1обр}} = \frac{k_{обр} \frac{9N_{NO_2}^2}{V^2}}{k_{обр} \frac{N_{NO_2}^2}{V^2}} = 9$$

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:

$$W_{2пр} = k_{пр} \left(\frac{1}{2} C_{NO} \right)^2 C_{O_2} = \frac{1}{4} k_{пр} C_{NO}^2 C_{O_2} = 0,25 W_{1пр}$$

$$W_{2обр} = k_{обр} (3 C_{NO_2})^2 = 9 k_{обр} C_{NO_2}^2 = 9 W_{1обр}$$

Скорость прямой реакции уменьшится в 4 раза, а скорость обратной реакции увеличится в 9 раз.

в) При увеличении концентрации O₂ в 2 раза, а концентрации NO₂ в 5 раз закон действующих масс для прямой и обратной реакций примет следующий вид:

$$W_{2пр} = k_{пр} C_{NO}^2 2 C_{O_2} = 2 k_{пр} C_{NO}^2 C_{O_2} = 2 W_{1пр}$$

$$W_{2обр} = k_{обр} (3 C_{NO_2})^2 = 9 k_{обр} C_{NO_2}^2 = 9 W_{1обр}$$

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 °С. Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение. В соответствии с правилом Вант-Г оффа:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{T_0}} = 2^{\frac{80}{10}} = 256$$

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 °С.

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.



b, c, d - стехиометрические коэффициенты реакции и в соответствии с условием задачи частные порядки реакции по веществам 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: $0,5 \text{ N}_2 (г) + \text{O}_2 (г) \rightarrow \text{NO}_2 (г)$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы уменьшится в 3 раза?
2. Окисление серы протекает по уравнению: $\text{S} (к) + \text{O}_2 (г) \rightarrow \text{SO}_2 (г)$. Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы увеличится в два раза?
3. Окисление диоксида серы протекает по уравнению:
 $2\text{SO}_2 (г) + \text{O}_2 (г) \rightarrow 2\text{SO}_3 (г)$.
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: $\text{N}_2 (г) + 3\text{H}_2 (г) \rightarrow 2\text{NH}_3 (г)$. 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: $2\text{SO}_2 (г) + \text{O}_2 (г) \rightarrow 2\text{SO}_3 (г)$.
Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?
6. Реакция идет по уравнению
 $\text{N}_2 (г) + \text{O}_2 (г) \rightarrow 2\text{NO} (г)$.
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 $\text{N}_2 (г) + 3\text{H}_2 (г) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (г)$. 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 °С ($k=1$), и при 120 оС ($k=10$). Определите энергию активации.
12. Экспериментально определены кинетические константы реакции при 100 оС ($k=2,5$), и при 150 оС ($k=8,5$). Определите энергию активации.
13. Реакция протекает по уравнению $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (Концентрации исходных веществ были: $[NO]_0 = 0,01$ моль/л, $[O_2]_0 = 0,02$ 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: $CO_2(g) + C(k) \rightleftharpoons 2CO(g)$. 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

моль/л					
--------	--	--	--	--	--

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 KOH (плотность 1,092 г/см³ (Приложение Г)) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора KOH (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 $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ 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 $1,84 \text{ г/см}^3$ (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 $98 \cdot 0,4 \cdot 3 = 117,6$ 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 H₂SO₄. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 2 л 10 %-ного раствора H₂SO₄?
3. Определить молярную и моляльную концентрации 20 % раствора КОН. Сколько надо испарить воды, чтобы получить 2 л 30 %-ного раствора КОН.
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 HNO₃. Сколько потребуется такого раствора для приготовления 1,5 л 20 %-ного раствора HNO₃?

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?

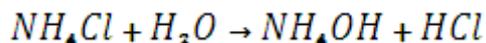
5-практическая работа

Химические свойства растворов

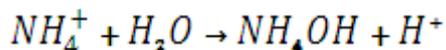
Пример 1. Записать уравнения гидролиза для солей: NaCl , NH_4Cl , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CH_3COOK , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2S_3 . Как меняется pH водных растворов этих солей? В каком случае гидролиз протекает необратимо?

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:



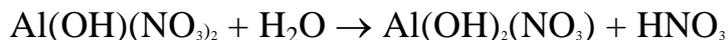
Для водного раствора данной соли pH < 7, т.к. анионы OH⁻ связаны образовавшимся слабым электролитом NH₄OH, а катионы H⁺ создают кислотную среду в растворе.

в) Al(NO₃)₃ образована многовалентным катионом, поэтому протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

1 ступень:



2 ступень:



3 ступень:



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 pH < 7.

г) CH₃COOK образована сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой, поэтому гидролизуеться по аниону:

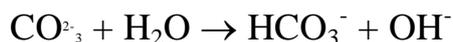
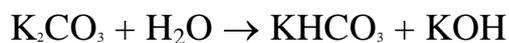


КОН В ионной форме:

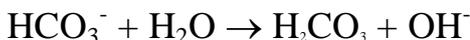
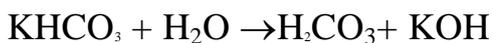


кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 ступень:

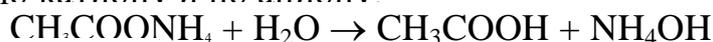


2 ступень:

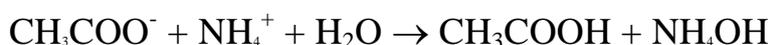


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая - слабо, о чём свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия. (Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли). Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водный раствор соли имеет щелочную реакцию ($pH > 7$).

д) CH_3COONH_4 образована слабым основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуется и по катиону и по аниону:



Или в ионной форме:



Г гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота.

$$K_D(NH_4OH) = 6,3 \cdot 10^{-5};$$

$$K_D(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$K_D(NH_4OH) > K_D(CH_3COOH)$, поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной:

$$(pH = 7-8).$$

е) Al_2S_3 . Гидролиз протекает необратимо с образованием летучих и малорастворимых продуктов:



Поскольку и катионы H^+ и анионы OH^- связаны образованием малодиссоциирующих продуктов, то для данного раствора, учитывая растворимость H_2S в воде, $pH < 7$.

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 , $Zn(NO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$
2. NH_4Cl , $ZnSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$
3. $Cu(HCOO)_2$, $(NH_4)_2S$, Na_2SO_4
4. $CuSO_4$, $MgHPO_4$, ZnS
5. $(NH_4)_2CO_3$, CH_3COONH_4 , $CaCO_3$
6. $Al(CH_3COO)_3$, $Cu(NO_3)_2$, 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

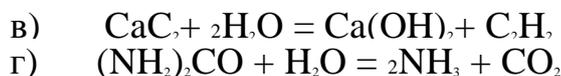
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Пример 1. Определите, является ли реакция окислительно-восстановительной?

Если да, то в каких частицах атомы меняют *степень окисления*? Рассчитайте

степень окисления этих атомов.

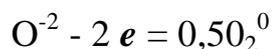




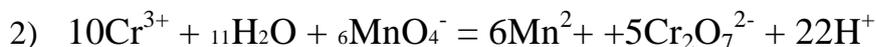
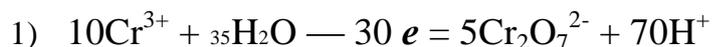
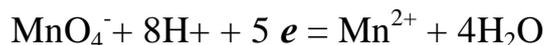
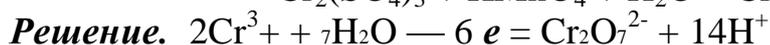
Решение. Окислительно-восстановительными являются реакции а), б) и в), так как в них участвуют молекулы, атомы которых меняют степень окисления.

Пример 2. Уравнять ОВР методом электронного баланса.

Решение.

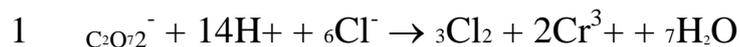


Пример 3. Уравнять ОВР методом электронно-ионного баланса.



Задачи для самостоятельного решения

Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. К какому типу они относятся?



- 7 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{HI}$
- 10 $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 11 $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 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 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

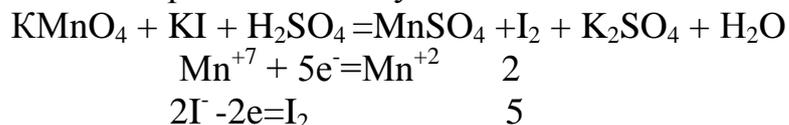
Какие из приведенных реакций, протекающих по схемам, являются окислительно-восстановительными? Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

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. $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$

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:



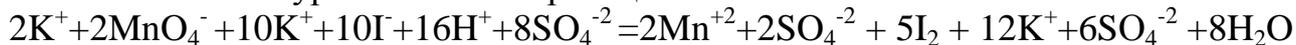
В приведенном здесь уравнении не поставлены коэффициенты перед формулами серной кислоты и воды. Число молекул H_2SO_4 должно соответствовать числу молекул MnSO_4 и K_2SO_4 , образующихся при реакции. Подсчитывая число кислотных остатков в двух молекулах MnSO_4 и шести молекулах K_2SO_4 , определяем, что в реакции участвует восемь молекул H_2SO_4 :



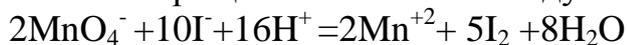
После этого легко установить число образовавшихся молекул воды. Для этого подсчитываем число атомов водорода, обозначенных в левой части уравнения. Получается шестнадцать. Следовательно, перед формулой воды надо поставить коэффициент 8. На образование воды идет кислород, освободившийся при восстановлении 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:

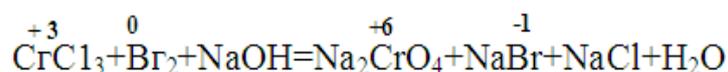


После сокращения оно имеет следующий вид:



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:



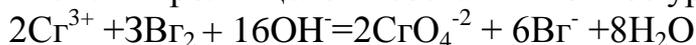
этой реакции с одной молекулой CrCl_3 взаимодействуют три атома брома, а в результате реакции образуются одна молекула Na_2CrO_4 , три молекулы NaBr и три молекулы NaCl . Поскольку бром находится в виде молекул Br_2 , коэффициенты удваивают:



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:



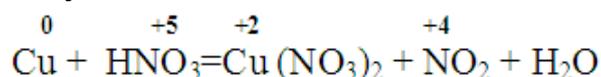
Отсюда видно, что окисление ионов Cr^{3+} в CrO_4^{2-} бромом сопровождается потреблением гидроксид ионов. Следовательно, реакцию надо проводить в щелочной среде.

В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их — в кислой среде.

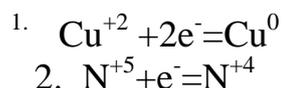
Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

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 :



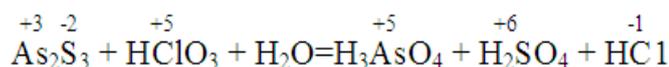
Подсчитываем число атомов водорода в левой части уравнения и определяем, что воды образовалось две молекулы:



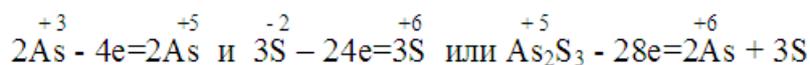
Проверка правильности уравнения производится подсчетом атомов кислорода.

Более сложными бывают реакции, в которых окислению (или восстановлению) подвергаются атомы или ионы не одного, а нескольких элементов в одной молекуле.

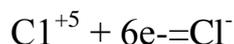
Пример. Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой:



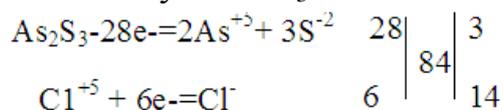
As^{+3} здесь окисляется в As^{+5} , а S^{-2} в S^{+6} . Каждый атом As^{+3} теряет при этом два электрона, а атом S^{-2} теряет восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы As_2S_3 , отдают при окислении двадцать восемь электронов:



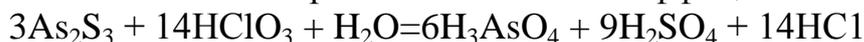
Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами Cl^{+5} в хлорноватой кислоте. Атом Cl^{+5} , переходя в ион Cl^- в хлориде калия, принимает шесть электронов:



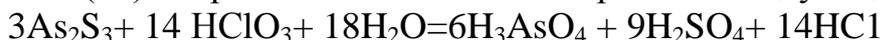
Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул As_2S_3 надо двадцать восемь молекул HClO_3 . Составляем схему:



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:

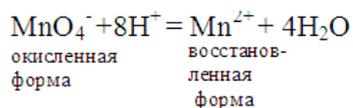


Запишем уравнение этой реакции в краткой ионной форме:



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:

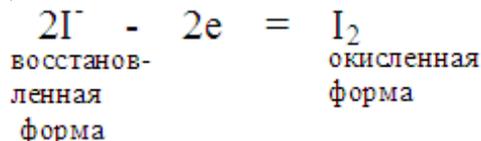


Далее надо, чтобы в полуреакции восстановления MnO_4^- равенство было не только по числу атомов элементов, но и по зарядам. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет -7, а справа 4-2. Поэтому к левой части уравнения допишем 5e:

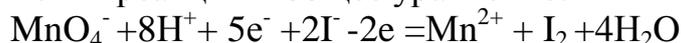


Полуреакция окисления ионов иода: $2\text{I}^- = \text{I}_2$

Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять 2e^- :



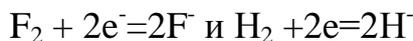
Суммируем уравнения реакций в общее уравнение:



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.

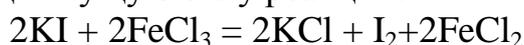
Пример 1. Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов I^- , Br^- , F^- в качестве окислителя ион Fe^{3+} .

Находим в таблице 7 окислительно-восстановительные потенциалы пар:

$$E_{\circ(2\text{I}^-/\text{I}_2)} = 0,53 \text{ В}; \quad E_{\circ(2\text{F}^-/\text{F}_2)} = 2,85 \text{ В}$$

$$E_{\circ(2\text{Br}^-/\text{Br}_2)} = 1,08 \text{ В}; \quad E_{\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ В}$$

Определяем электродвижущую силу реакции:



ЭДС = E° окислителя — E° 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,



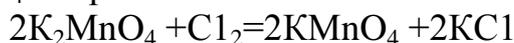
$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+1,08) = -0,31 \text{ (В)}$$

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:

$$E^\circ_{(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-)} = 0,56 \text{ В}; \quad E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,36 \text{ В}$$

$$E^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} = 1,08 \text{ В}; \quad E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = 0,53 \text{ В}$$

Вычисляем ЭДС реакций для случаев, когда предполагаемыми окислителями являются: а) хлор, б) бром и в) иод:

$$\text{а) ЭДС} = 1,36 - (+0,56) = 0,80 \text{ (В)}$$

$$\text{б) ЭДС} = 1,08 - (+0,56) = 0,52 \text{ (В)}$$

$$\text{в) ЭДС} = 0,53 - (+0,56) = -0,03 \text{ (В)}$$

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 :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{C_{\text{окисл}}^x}{C_{\text{восст}}^y}$$

где E — искомый электродный потенциал системы, E° — стандартный электродный потенциал, n — число передаваемых в электродном процессе электронов, x и y — коэффициенты при окислителе и восстановителе.

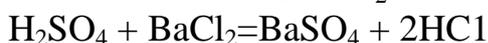
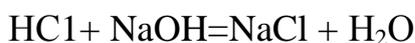
При решении большого количества задач по определению возможности и направленности окислительно-восстановительных реакций следует помнить:

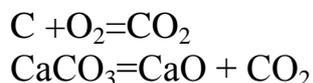
1. *Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.*

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:





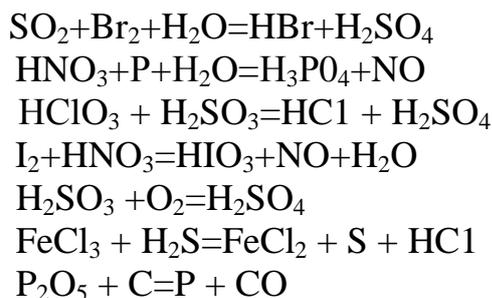
Могут ли быть окислительно-восстановительными реакции разложения, соединения, замещения и обмена?

2. Указать, что является окислителем и что восстановителем в реакциях:

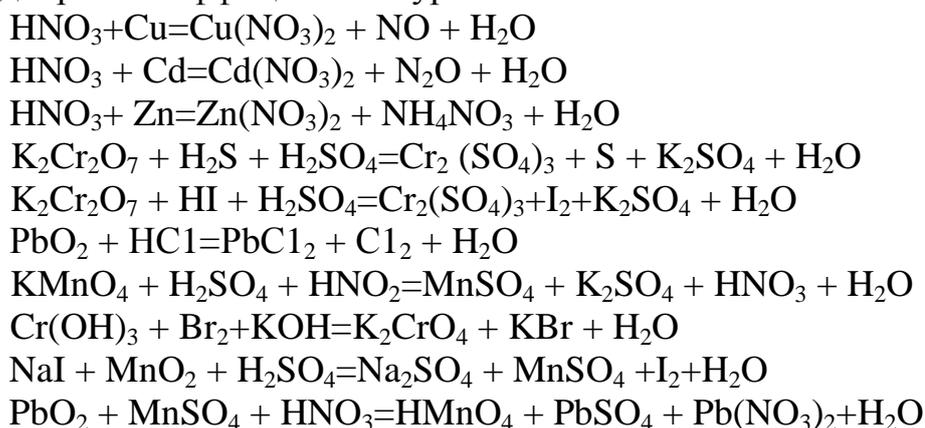


3. Указать, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и как восстановителями, так и окислителями: K^+ , Cl^- , S^{-2} , S^{+6} , S^{+4} , N^{+3} , N^{+4} , N^{+5} , N^{-3} .

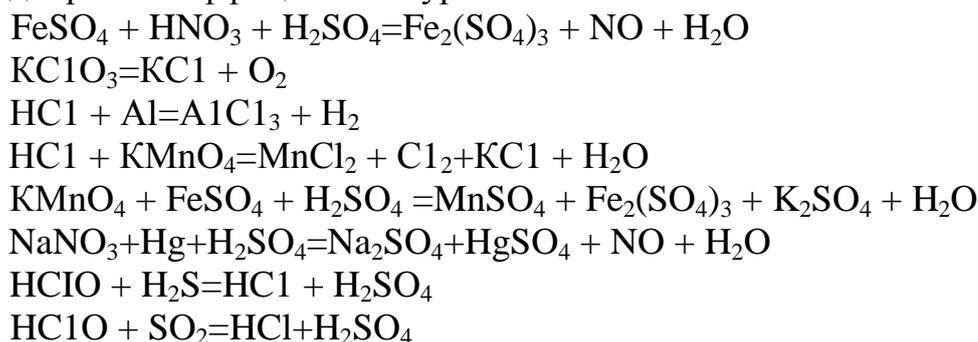
4. Подобрать коэффициенты в приводимых ниже уравнениях и указать окислитель и восстановитель:



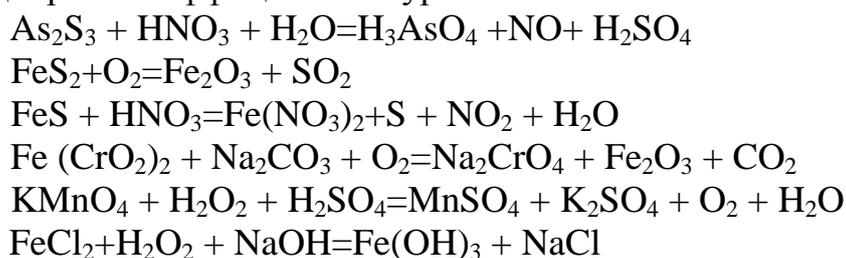
5. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



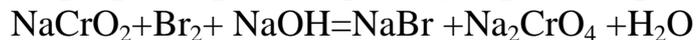
6. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



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

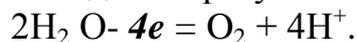
Пример 1. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди с использованием:

- 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:

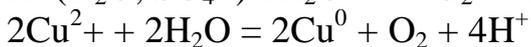
На катоде происходит восстановление ионов меди и образуется медь по реакции: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$, т.к. Cu расположен в ряду напряжений правее водорода. На аноде окисляется вода и образуется кислород по реакции:



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)

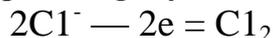
А: (H_2O , SO_4^{2-} , Cu^0) $\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$ (окисление)

Пример 2. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава хлорида калия.

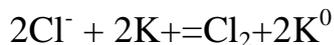
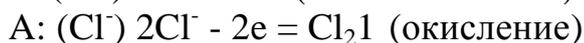
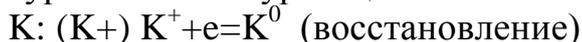
Решение. KCl в расплаве диссоциирует по уравнению: $\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

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:



Пример 3. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе:

а) расплава гидроксида калия;

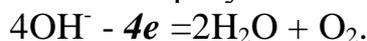
б) раствора гидроксида калия с инертными (нерастворимыми) электродами.

Решение. КОН диссоциирует по уравнению: $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

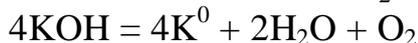
а) для расплава гидроксида калия:

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:



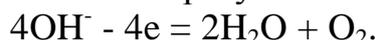
Составляем уравнения полуреакций:



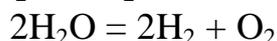
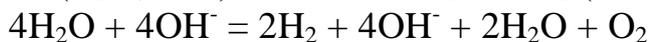
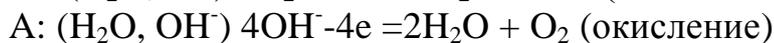
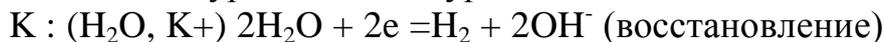
б) для раствора гидроксида калия с инертными (нерастворимыми) электродами:

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:



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).

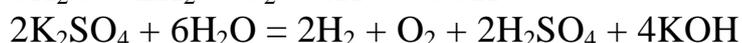
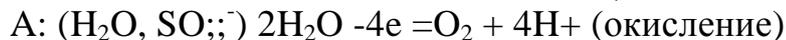
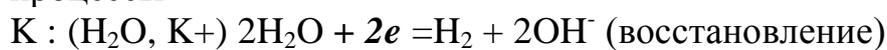
Пример 6. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 8 А, чтобы получить 10 л водорода (при н. у.)?

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



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 $MgCl_2$. Расчитать напряжение разложения этой соли.
14. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава KCl . Расчитать напряжение разложения этой соли.

15. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава КОН. 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, полиэфирные, 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 получаются?
9. Напишите реакцию получения ацетиленов из карбида кальция. как можно получить винилхлорид из ацетиленов? 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 приступить 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:

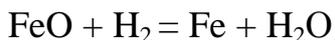


$$V = k [NO]^2 [O_2]$$

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.

$$\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

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:

$$g_2 = g_1 \cdot 2^n$$

где g_2 - скорость реакции при любой конечной (заданной) температуре, g_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:

$$g_2 = g_1 \cdot 2^{\frac{50-20}{10}} = g_1 \cdot 8$$

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



$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

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 растет интенсивнее, чем k_2), уменьшается (если k_2 растет 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.

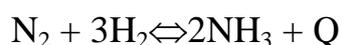
Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия в основном зависит от трех величин: а) концентраций реагирующих веществ, б) температуры и в) давления, если в реакции участвуют газы. При изменении хотя бы одной из указанных величин химическое равновесие, которое является подвижным, нарушается, 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 $Pb(NO_3)_2$,

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 $Na_2S_2O_3$ (1 н. и 1 :200).

9) Сульфат марганца (II) $MnSO_4$ или нитрат марганца (II) $Mn(NO_3)_2$ (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 $Na_2S_2O_3$ 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 $Na_2S_2O_3$: 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 $Na_2S_2O_3$ 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 $Na_2S_2O_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Общий объем раствора, мл	Условная концентрация $Na_2S_2O_3$	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. Сопласуются 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Температура, $^\circ\text{C}$	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) FeCl_3 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) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 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 $E_{акт}$ 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 M 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:



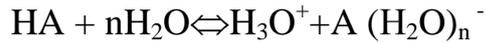
Поэтому в растворах электролитов имеет место равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Константа равновесия этого обратимого процесса называется *константой электролитической диссоциации*:

$$K_{\text{дис}} = \frac{n[K^{m+}] \cdot m[A^{n-}]}{[K_n A_m]}$$

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 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

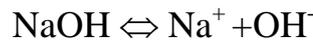
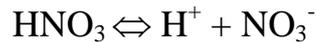
Дипольные молекулы воды взаимодействуют с ионами в растворе как за счет неподеленных электронных пар, так и за счет образования водородной связи.

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.

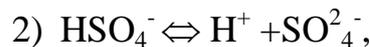
На практике обычно пользуются упрощенными уравнениями без учета гидратации ионов:



Свойства водных растворов кислот и оснований определяются теми ионами, на которые они диссоциируют.

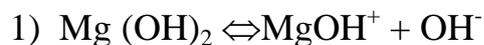
Кислоты можно определить как электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве катионов только ионы водорода, а основания-как электролиты, образующие в качестве анионов только гидроксид-ионы.

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:

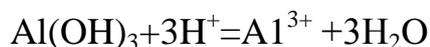
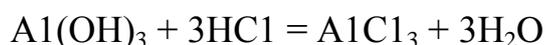
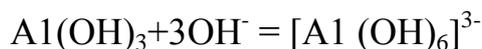


Ступенчатость диссоциации кислот и оснований обуславливает возможность образования кислых и основных солей.

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 $Al(OH)_3$ с кислотой и с основанием без учета фактора гидратации могут быть представлены следующим образом:

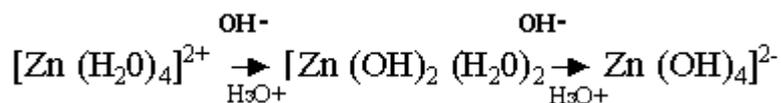


Согласно теории Бренстеда кислоты и основания объединяются в группу протолитов-веществ, способных отдавать или принимать протоны. С этой точки зрения кислота является *донором* протонов, а основание-*акцептором* протонов. Поэтому кислота и основание взаимно связаны, и в общей форме можно писать: кислота \leftrightarrow протон⁺ 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:

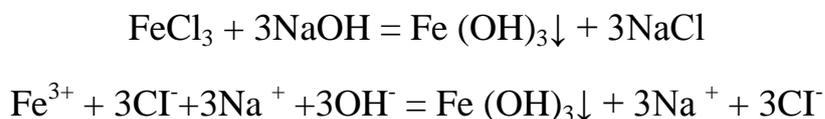


Если полярность связи Н—О меньше полярности связи Э—О, гидроксид диссоциирует по основному типу, например:

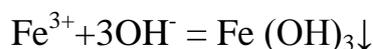


Если полярность связи Н—О примерно равна полярности связи Э—О, то гидроксид диссоциирует по амфотерному типу; например, простейшим амфотерным соединением является вода: $\text{H}_2\text{O}^+\text{OH}^-$

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
----------	-----------------------	----------------------

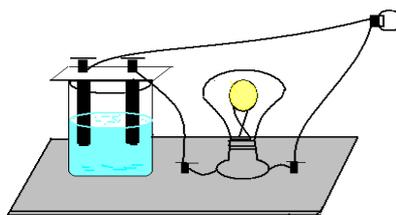
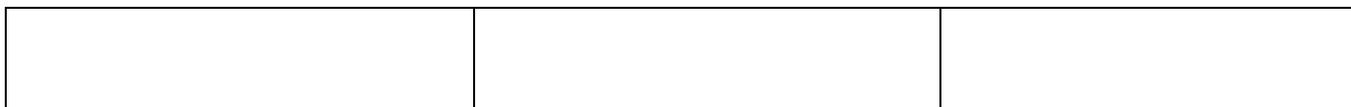


Рис. 1. Установка для сравнения электропроводности растворов.

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

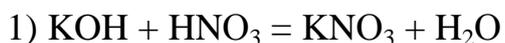
теоретический часть

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.



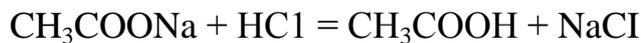
В ионной форме: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$



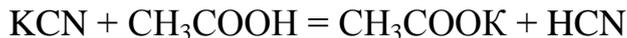
Ионное уравнение реакции: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

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: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$



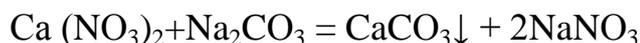
Ионное уравнение реакции: $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{HCN} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

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:

$$V_2 = k_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}],$$

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 одноподобных 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 $CaCO_3$.

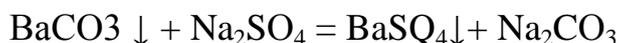
Растворение осадка вызывается уменьшением концентрации ионов путем связывания их в молекулы малодиссоциирующих веществ.

Пример. При добавлении HCl к насыщенному раствору $CaCO_3$ с осадком происходит реакция между ионами:



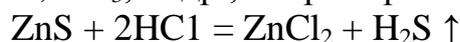
Таким образом, происходит уменьшение концентрации ионов в растворе. Это вызывает смещение равновесия в насыщенном растворе в сторону образования новых ионов CO_3^{2-} за счет растворения осадка.

Нередко приходится встречаться с реакциями, при которых труднорастворимые соединения имеются в числе и исходных веществ, и конечных продуктов, например:

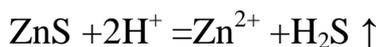


Равновесие в подобных системах смещается в сторону образования вещества с меньшим значением произведения растворимости.

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 которого 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 $\text{Ba(NO}_3)_2$ (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.

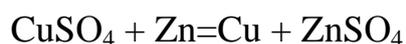
В окислительно-восстановительных реакциях всегда изменяется степень окисления атомов элементов, а валентность может меняться или оставаться без изменений.

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



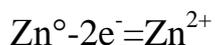
изменяются валентность и степень окисления атомов марганца, изменяется степень окисления атомов хлора, но не изменяется их валентность. Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления, и, наоборот, восстановление атома - уменьшением его степени окисления. Вещество, 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 (И) 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.

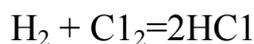
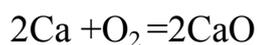
Продукты реакции обычно находят на основании данных опыта. В ряде случаев можно предугадать, какие вещества получатся в результате реакции, исходя из изученных ранее свойств реагирующих веществ. Если реакция протекает в растворе, в ней может принимать участие вода. Вопрос об участии воды в реакции обычно 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 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.

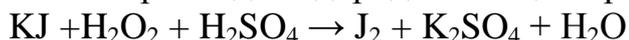
В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их-в кислой среде.

Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

Число молекул кислоты в реакции будет 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.

Ход лаборатории

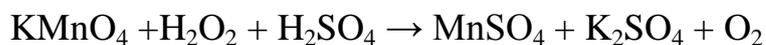
а) Налейте в пробирку раствор иодида калия, подкислите его серной кислотой и добавьте немного пероксида водорода. Реакция протекает по схеме:



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.

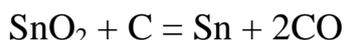
К элементам - металлам относятся s - элементы I и II групп, все d - и f - элементы, а также p - элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы – металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Все многообразие способов получения металлов можно классифицировать следующим образом: пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические процессы.

Пирометаллургические методы. Пирометаллургия (от греч. *pyg*-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.

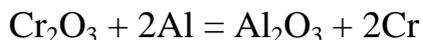
Пирометаллургическим способом получают основную часть меди, свинца, никеля, титана и других важнейших металлов.

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).

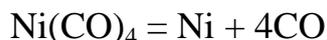
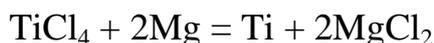


В качестве восстановителей в пирометаллургии используются некоторые металлы. Восстановление металлов из их соединений более активными металлами называется металлотермией. В качестве металлов-восстановителей применяются магний, кальций, алюминий и др., данные реакции протекают при высоких температурах. Если в качестве металла-восстановителя применяется

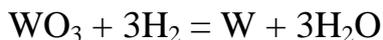
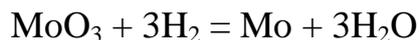
порошкообразный алюминий, тогда процесс называется алюминотермией. Таким способом получают марганец, хром:



Некоторые металлы получают металлотермическим восстановлением хлоридов металлов. Например, титан получают главным образом восстановлением его тетрахлорида магнием (металлотермия):



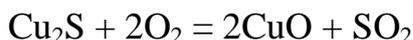
Для получения некоторых металлов, например вольфрама, молибдена, кобальта, железа и др., в качестве восстановителя используется водород:

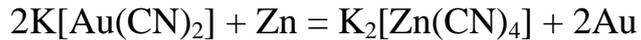
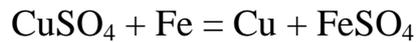
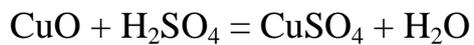


Гидрометаллургический метод. В гидрометаллургии восстановление металлов из руд осуществляется без применения высоких температур. Гидрометаллургия (от *Гидро...* и *Металлургия*) — извлечение металлов из руд, концентратов и отходов различных производств водными растворами химических реагентов с последующим 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 капель хлорной воды (раствор хлора в воде) Встряхните пробирку и дайте избытку железа отстояться. Слейте жидкость с осадка и добавьте несколько капель 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:

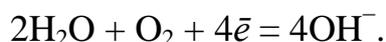
1. Наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла.
2. Структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью.
3. Неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и 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 2M 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 2M раствора соляной кислоты и опустите в неё алюминиевую проволоку. 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 1M 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

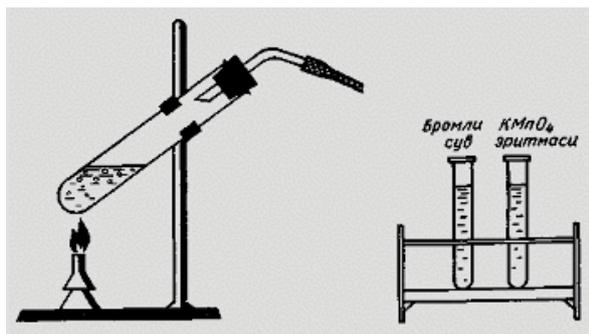
теоретическая часть

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 углеводе; 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.

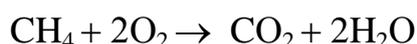
Опыт 1. Получение и изучение свойств метана. В ступке тщательно растирают обезвоженный ацетат натрия с натронной известью (весовое соотношение 1 :2). Смесь помещают в пробирку (высота слоя 6-8 мм), закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в пробиркодержателе.



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

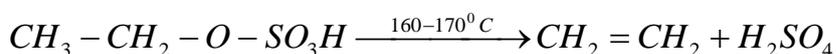
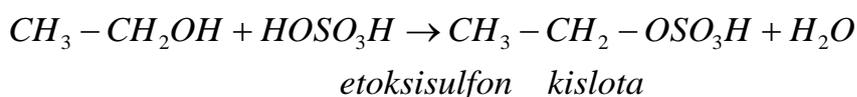
нагревают в пламени спиртовки и

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.

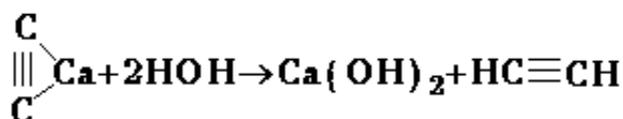


После охлаждения пробирки к содержимому добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

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.



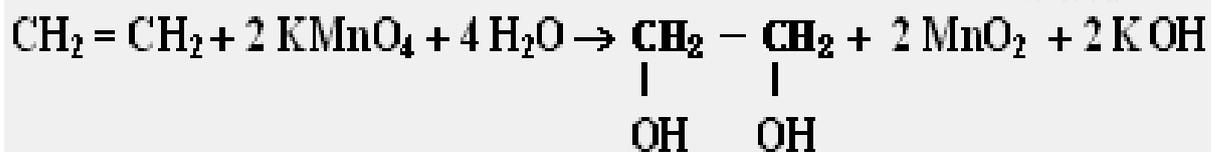
Опыт 3. Получение и изучение свойств ацетилена. Ацетилен получают в пробирке с газоотводной трубкой действием на кусочек карбида кальция водой. Полученный ацетилен пропускают через заранее приготовленные растворы: подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия, бромной воды, аммиачного раствора 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.

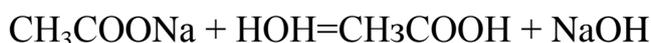
Различают три случая гидролиза солей.

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, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$.

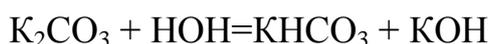
Процесс гидролиза протекает до тех пор, пока не установится равновесие:



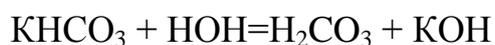
Или в ионной форме:



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:



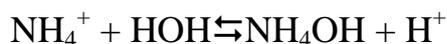
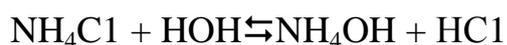
Более сильно выражен гидролиз по первой ступени. Это объясняется тем, что ион HCO_3^- является более слабым электролитом, чем молекула H_2CO_3 (табл. 6). Во всех рассмотренных нами случаях связываются ионы водорода воды и образуется избыток свободных гидроксид ионов.

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:



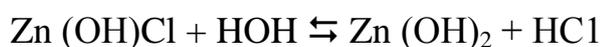
Ионы OH^- воды связываются ионами NH_4^+ в малодиссоциированные молекулы NH_4OH . В растворе накапливается избыток ионов водорода; реакция раствора становится кислой ($\text{pH} < 7$):



Если соль образована многозарядным катионом, гидролиз протекает ступенчато, с образованием основных солей, например гидролиз хлорида цинка ZnCl_2 . Первая ступень:

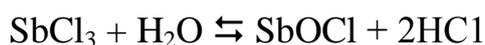


Вторая ступень:



При обычных условиях гидролиз практически заканчивается на первой ступени. *Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} < 7$).*

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 гидролизованных 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°C в 0,1 н. растворах степень гидролиза h будет равна для:

ацетата натрия CH_3COONa -0,007%

цианида калия KCN -1,2%

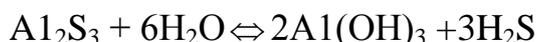
Приведенные данные показывают также, что степень гидролиза соли зависит от константы диссоциации образующей ее кислоты. Гидролиз будет тем интенсивнее, чем слабее кислота.

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.

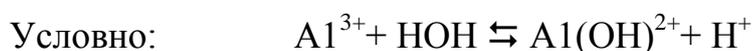
Соли, образованные очень слабой летучей кислотой и очень слабым основанием, гидролизуются необратимо. Например:



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 и.).
- 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 рН 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

А

Аллотропия – способность некоторых химических элементов образовывать несколько простых веществ, различных по строению и свойствам.

Анион – отрицательно заряженный ион.

Ангидриды – кислородсодержащие соединения, образующиеся при отнимании воды от кислородсодержащих кислот.

Атом – наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Атомная орбиталь – состояние электрона в атоме.

Амфотерность – способность некоторых веществ в зависимости от условий проявлять кислотные или основные свойства.

Б

Биохимия – наука о химическом составе и химических реакциях живых организмов.

В

Валентность – свойство атомов данного элемента присоединять или замещать в соединениях определенное число атомов другого элемента.

Валентные электроны - электроны атома, которые могут принимать участие в образовании химических связей.

Водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входит атом водорода, связанный с атомами наиболее электроотрицательных элементов: фтора, кислорода, азота, реже хлора или серы.

Водородный показатель (рН) – десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$pH = -\lg [H^+]$.

Восстановитель – химический элемент, принимающий электроны в процессе восстановления.

Г

Геохимия – наука о химическом составе атмосферы, гидросферы, литосферы Земли, о распространенности и распределении, сочетании и миграции химических элементов и их изотопов на Земле, изучающая историю элементов планеты.

Гибридизация – процесс взаимодействия электронных орбиталей, приводящий к их выравниванию по форме и энергии.

Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворённым в ней веществом с образованием слабого электролита.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер уровня, определяет размеры атомной орбитали.

Гомологи – органические соединения, обладающие аналогичным строением, одинаковыми функциональными группами в составе молекул, отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп – CH_2 - . Гомологи обладают

сходными химическими свойствами и относятся к определенному классу соединений.

Гомологический ряд – ряд сходных по строению молекул и химическим свойствам органических соединений одного класса, состав молекул которых последовательно изменяется на группу $-CH_2$ – (гомологическая разность).

Горение – быстро протекающий процесс окисления вещества, сопровождающийся большим выделением тепла и ярким свечением.

И

Изобары - атомы различных химических элементов с одинаковым массовым числом атомной массы(A).

Ингибитор - вещество, замедляющее скорость химической реакции, которое после её протекания остается химически неизменным.

Изотоны - атомы различных химических элементов с одинаковым числом нейтронов в ядрах.

Изотопы - разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа.

Интерметаллические соединения – химические соединения металлов друг с другом.

Ионная связь образуется в результате электростатического притяжения ионов противоположного знака.

Ионы – частицы, у которых количество электронов больше или меньше положительного заряда ядра.

К

Катализатор – вещество, увеличивающее скорость химической реакции, которое после её протекания остается химически неизменным.

Катион – положительно заряженный ион.

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка.

Кислоты бескислородные в своем составе не содержат атомов кислорода.

Кислоты двухосновные в своем составе содержат два атома водорода.

Кислоты кислородсодержащие в своем составе содержат атомы кислорода.

Кислоты одноосновные в своем составе содержат один атом водорода.

Кислоты трехосновные в своем составе содержат три атома водорода.

Ковалентная химическая связь – связь, которая возникает между атомами за счет образования общих электронных пар.

Кристаллизация – процесс образования кристаллов из раствора или газовой фазы.

Кристаллогидраты – вещества, содержащие в своем составе молекулы воды.

М

Массовая доля вещества в смеси – отношение массы компонента к массе смеси:

$$\omega = \frac{m(\text{компонента})}{m(\text{смеси})} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m(\text{компонента})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\%$$

Величина безразмерная или выражается в %.

Массовая доля растворенного вещества – масса растворенного вещества, содержащаяся в 100 граммах раствора. Равна отношению массы данного компонента к массе всего раствора:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\%$$

Величина безразмерная или выражается в %.

Металлическая связь – связь в металлах или сплавах, обусловленная взаимодействием относительно свободных электронов с катионами в узлах кристаллической решетки.

Металлоиды – сложные вещества, обладающие промежуточными свойствами.

Металлы – твердые при комнатной температуре вещества (за исключением ртути), с металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью. Атомы металлов отдают электроны, образуя при этом положительно заряженные ионы.

Молекула – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию, обладающая его химическими свойствами и состоящая из одинаковых или разных атомов.

Моль – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц этого вещества, которое имеется в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C .

Мольная доля вещества в смеси – отношение количества вещества одного компонента к суммарному количеству всех веществ в смеси:

$$\chi = \frac{n(\text{компонента})}{\sum n} \quad \text{или} \quad \chi = \frac{n(\text{компонента})}{\sum n} \cdot 100\%.$$

Величина безразмерная или выражается в %.

Мольная доля – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора:

$$N = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{р-ра}} \cdot 100\%$$

Величина безразмерная или выражается в %.

Молярная концентрация – количество вещества, выраженное в молях, которое содержится в 1 литре (1000 мл) раствора. Равна отношению количества вещества к объему раствора:

Выражается в моль/л.

$$C_m = \frac{n}{V}$$

Моляльная концентрация, или моляльность (C_m), – количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

Молярная концентрация эквивалента, или нормальность ($C_{ЭК}$, или N), – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л).

Н

Насыщенный раствор – раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом и содержащий максимально возможное для данных условий количество этого вещества.

Неметаллы – вещества, состоящие из молекул: газы, жидкости, летучие твердые вещества; не обладают металлическим блеском, имеют низкую тепло- и электропроводность. Атомы неметаллов принимают электроны для завершения внешнего энергетического уровня, образуя при этом отрицательно заряженные ионы.

Нормальные условия соответствуют температуре 0°C, или 273 К, и давлению 1 атм = 101325 Па = 760 мм рт.ст.

О

Объемная доля вещества в смеси – отношение объема, занимаемого компонентом, к общему объему смеси:

$$\varphi = \frac{V(\text{компонента})}{V(\text{смеси})}$$

или

$$\varphi = \frac{V(\text{компонента})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%$$

Величина безразмерная или выражается в %.

Окислитель – химический элемент, принимающий электроны в процессе восстановления.

Оксиды – сложные соединения элемента с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления -2.

Оксиды амфотерные – оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т.е. обладают двойственной природой.

Оксиды кислотные – оксиды, которым соответствуют кислоты; образованы неметаллами и металлами, проявляющими высокие степени окисления.

Оксиды несолеобразующие, или безразличные, не проявляют ни кислотных, ни основных, ни амфотерных свойств и не образуют соли.

Оксиды основные – оксиды, которым соответствуют основания; образованы только металлами.

Оксиды солеобразующие обладают способностью образовывать кислоты, основания и соли.

Основания двухосновные в своем составе содержат две гидроксильные группы.

Основания, или гидроксиды – сложные вещества, содержащие атом металла и одну или несколько гидроксильных групп –ОН.

Основания нерастворимые не растворяются в воде.

Основания одноосновные в своем составе содержат одну гидроксильную группу.

Основания растворимые хорошо растворяются в воде.

Основания трехосновные в своем составе содержат три гидроксильные группы.

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до (n – 1), т. е. n значений.

Относительная атомная масса – масса атома, выраженная в углеродных единицах массы; показывает, во сколько раз масса данного атома больше 1/12 массы атома углерода изотопа ^{12}C .

Относительная молекулярная масса – масса молекулы вещества, выраженная в углеродных единицах массы; показывает, во сколько раз масса данной молекулы больше 1/12 массы атома углерода изотопа ^{12}C .

Относительная плотность газа – отношение массы данного объема газа к массе такого же объема другого газа:

$$D = \frac{m_1}{m_2}$$

П

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.

Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента.

Процесс восстановления – процесс принятия электронов атомом или ионом.

Процесс окисления – процесс отдачи электронов атомом или ионом.

Р

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

Радикал – частицы, обладающие свободными валентностями, т.е. имеющие неспаренные электроны на внешних орбиталях.

Радиус атома – условное расстояние от ядра до границы электронной плотности.

Раствор – однородная система, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Реакция замещения – реакция между простыми и сложными веществами, в результате которой атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, при этом образуются новые простые и сложные вещества.

Реакция необратимая – реакция, протекающая в данных условиях до конца, то есть до полного превращения исходных веществ в продукты реакции.

Реакция обмена – реакция между сложными веществами, в результате которой они обмениваются своими составными частями, при этом образуются два новых сложных вещества.

Реакция обратимая – реакция, протекающая в данных условиях одновременно в двух взаимно противоположных направлениях.

Реакция окислительно-восстановительная – реакция, при которой происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.

Реакция разложения – реакция, в которой из одного исходного вещества образуется несколько новых веществ.

Реакция соединения – реакция, в результате которой из двух или нескольких простых или сложных веществ образуется одно сложное вещество.

Реакция экзотермическая – реакция, протекающая с выделением тепла.

Реакция эндотермическая – реакция, протекающая с поглощением тепла.

Руды – природные залежи, в которых металлы содержатся в экономически выгодных концентрациях.

С

Сложные вещества, или химические соединения, состоят из атомов различных химических элементов, связанных друг с другом химической связью.

Соли – сложные вещества, представляющие собой продукты полного или частичного замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток

Соли двойные – соли, состоящие из двух ионов разных металлов и кислотного остатка.

Соли кислые – продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла.

Соли комплексные – соли, в состав которых входят комплексные ионы (катионы или анионы) ион металла или кислотного остатка.

Соли основные – продукты неполного замещения гидроксогрупп в многоосновных основаниях кислотными остатками.

Соли средние – продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или полного замещения гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками.

Стандартные условия соответствуют температуре 25°C, или 298 К, и давлению 1 атм = 101325 Па = 760 мм рт. ст.

Степень окисления – формальный заряд атома, вычисленный исходя из предположения, что все связи между атомами в молекуле ионные.

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются массовые или объемные соотношения между реагирующими веществами.

Ф

Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других фаз поверхностью раздела.

Х

Химическая коррозия – разрушение металла при взаимодействии его с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока.

Химический элемент – это определенный вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств (зарядом ядра, массой и др.).

Химия – это наука о составе, строении и свойствах веществ, их превращениях и тех явлениях, которыми сопровождаются превращения одних веществ в другие.

Ч

Число Авогадро – число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов и др.), содержащихся в 1 моле любого вещества: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Э

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав.

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

Электрон – элементарная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе.

Электроотрицательность – способность элемента оттягивать на себя электронную пару.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита, в этом случае при контакте двух металлов различной активности с электролитом образуется гальваническая пара, электроны переходят от более активного металла к менее активному, и более активный металл разрушается.

Я

Ядерные реакции – превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами.

Ядро атома - состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны).