

Министерство образования и науки
Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Московский государственный университет леса

А.Д. Неклюдов, Ю.Н. Жилин, А.Н. Иванкин

Х И М И Я

Учебное пособие

Для студентов дистанционной формы обучения всех технических
специальностей



Москва – 2004

УДК 54

6Л2 Неклюдов А.Д., Жилин Ю.Н., Иванкин А.Н. Химия :
Учебное пособие для студентов дистанционной формы
обучения всех технических спец. – М.: МГУЛ, 2004. – 124 с.: ил.

В данном учебном пособии рассмотрены основные положения общей химии в современной их трактовке, для лучшего усвоения материала разобраны типичные задачи и приведены вопросы для самоконтроля.

Разработано в соответствии с Государственным образовательным стандартом ВПО 2000 г. для направления подготовки 655000 на основе примерной программы дисциплины «Химия» для всех технических специальностей.

Кафедра химии и биотехнологии лесного комплекса

© Неклюдов А.Д., Жилин Ю.Н., Иванкин А.Н. 2004

© Центр дистанционного образования МГУЛ, 2008

Оглавление

Введение.....	5
1. Глава I. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ЗАКОНЫ.....	7
1.1. Вещество	7
1.2. Относительная атомная масса A_r , относительная молекулярная масса M_r	9
1.3. Периодический закон Д.И. Менделеева	10
1.4. Основные классы неорганических веществ	14
1.4.1 Оксиды	14
1.4.2 Кислоты	15
1.4.3 Гидроксиды	16
1.4.4 Соли	17
1.5. Количество вещества	19
1.6. Уравнение химической реакции	21
1.7. Закон Клапейрона – Менделеева и его приложение в химии.....	22
1.7.1 Приведение к нормальным условиям	22
1.7.2 Молярный объем газа	23
1.7.3 Плотность газа. Относительная плотность газа.	24
1.8. Эквивалент элемента, эквивалент сложного вещества	25
1.8.1 Расчет эквивалентов для элементов в соединениях.	26
1.8.2 Расчет эквивалентов веществ, участвующих в химических реакциях.	27
1.8.3 Молярный объем эквивалентов	30
1.9. Растворы. Способы выражения составов растворов	32
2. Глава II. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	38
2.1. Энтальпия.....	38
2.2. Энтропия	43
3. Глава III. КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	48
3.1. Закон действующих масс	49
3.2. Равновесие химических реакций.....	51
3.3. О катализаторах	54
4. Глава IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	59
4.1. Вода как слабый электролит.....	62
4.2. Реакции в растворах электролитов	63
4.3. Гидролиз солей	64
4.4. Произведение растворимости.....	68
5. Глава V. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	73
5.1. Метод электронного баланса.....	75
5.2. Метод полуреакций	76
6. Глава VI. НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ	79
6.1. Химические источники электрического тока	79
6.2. Электролиз	86
6.3. Электрохимическая коррозия металлов	92

7. Глава VII. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	97
7.1. Строение электронной оболочки атома.....	97
7.1.1. Планетарная модель оболочки по Бору.....	97
7.1.2. Квантово-механическая модель строения оболочки.....	99
7.1.3. Волновое уравнение Шредингера.....	100
7.1.4. Главное квантовое число n	102
7.1.5. Магнитное квантовое число m_l	103
7.1.6. Спиновое квантовое число m_s	104
7.1.7. Таблица Менделеева и электронное строение элементов (атомов).....	107
7.2. Химическая связь.....	111
7.2.1. Ковалентная связь.....	111
7.2.2. Образование кратных связей.....	117
7.2.3. Ионная связь.....	119
7.2.4. Водородная связь.....	120
7.2.5. Металлическая связь.....	122
8. Рекомендуемая литература	124
9. Приложение	125
Т а б л и ц а 1.....	125
Т а б л и ц а 2.....	127
Т а б л и ц а 3.....	128
Т а б л и ц а 4.....	129
Т а б л и ц а 5.....	131

Введение

Дистанционное обучение представляет собой форму заочного обучения, при которой в течение семестра преподаватель непосредственно контактирует со студентами всего два раза, выезжая в представительства университета, расположенные в других городах. При первой встрече он проводит так называемые установочные занятия: подробно информирует студентов о сути преподаваемой им дисциплины, знакомит с необходимой учебной и методической литературой, выдает контрольные задания и затем объясняет правила получения зачета или сдачи экзамена в конце семестра. При второй встрече осуществляется прием зачета или экзамена. Таким образом, дистанционное обучение предусматривает, в основном, самостоятельную работу студента над курсом.

Настоящее учебное пособие призвано облегчить работу студентам-заочникам всех технических специальностей в освоении основ курса общей химии, который предусмотрен программой первого года дистанционного обучения. С этой целью в него включена не только теория, изложенная в свете современных научных представлений, но и приведено максимально возможное количество примеров решения типовых задач, помогающих лучше усвоить теоретический материал. С этой же целью в конце каждой главы предложены вопросы для самоконтроля. Пособие заканчивается приложением, содержащим справочные таблицы для решения задач.

Пособие включает в себя семь глав. Первая глава служит введением и знакомит читателя с базовыми понятиями, определениями и законами химии, здесь дана, в частности, современная трактовка понятия «эквивалент». Первую главу можно охарактеризовать как своеобразную азбуку химии.

В следующих пяти главах пособия представлены вопросы общей химии, которые могут представлять практический интерес не только для химиков, но и для инженеров любой технической специальности. Сюда отнесены темы по энергетике, направлению и кинетике химических реакций, обсуждено поведение растворов электролитов и протекание в них окислительно-восстановительных реакций, рассмотрены электрохимические процессы, имеющие место в химических источниках тока, при электролизе расплавов и растворов электролитов, а также являющиеся причиной такого нежелательного явления как электрохимическая коррозия.

Последняя, седьмая глава посвящена теоретическим вопросам химии. Здесь обсуждается главный вопрос химии: что такое химическая связь и какова природа ее образования. Для лучшего понимания материала глава разбита на два параграфа. Сначала анализируется строение электронной оболочки атома, поскольку в образовании химической связи

принимают участие именно электроны. Затем, с учетом этого строения оценивают виды, типы и свойства связей.

При написании настоящего пособия автор использовал опыт своей работы со студентами дистанционной формы обучения, а также чтения лекций и проведения практических занятий в университете со слушателями подготовительного отделения и студентами факультета лесоинженерного дела.

1. Глава I. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ЗАКОНЫ

Химия, как и физика, биология, астрономия и другие естественные науки, помогает познавать окружающую природу. В круг ее обязанностей входит изучение *состава, свойств и превращения* веществ. Но прежде, чем приступить к непосредственному изучению предмета химии, познакомимся с его азбукой, то есть, введем и обсудим основные химические термины, понятия и законы. Обсудим первое понятие, которое нам уже встретилось. Это понятие – вещество.

1.1. Вещество

Химики различают *чистое* вещество (или просто вещество) и *смесь* этих чистых веществ. В природе вещества встречаются, как правило, в виде смеси. Типичный пример газовой смеси – это воздух, жидкой – нефть, твердой – парафины. Для идентификации чистое вещество приходится освобождать от примесей. И чем чище мы хотим получить вещество, тем процесс очистки более трудоемок, тем дороже оно будет стоить. Отметим, что чистое вещество отличается *постоянной* структурой и *постоянными* физическими (температуры кипения, плавления, плотность...) и химическими свойствами.

По степени чистоты (в порядке ее возрастания) промышленность выпускает вещества-реактивы марки «Т» – технический, «Ч» – чистый, «ХЧ» – химически чистый, «ЧДА» – чистый для анализа, «Ос.Ч» – особо чистый.

Вещество бывает *простым* и *сложным*. Простое вещество состоит из *одинаковых* атомов, а сложное (иначе его называют химическим соединением) – из *групп различных атомов*, особым образом связанных между собой. Вспомним, что такая группа атомов называется *молекулой*. Снова рассмотрим в качестве примера окружающий нас воздух, который является смесью газов. В нем находятся простые вещества (кислород O_2 , азот N_2 , аргон Ar) и сложные (пары воды H_2O , углекислый газ CO_2). Вернемся к понятию «молекула» и дадим ее определение.

Молекула – это наименьшая частица данного вещества, еще обладающая его химическими свойствами. А эти свойства определяются *видом* входящих в молекулу атомов и их пространственным расположением.

За счет своего разного пространственного расположения одинаковые атомы могут создавать разные простые вещества: атомы углерода образуют три простых вещества – графит, алмаз, карбин; атомы кислорода – два простых вещества: собственно кислород и озон O_3 . Такое явление называется *аллотропией*. Аналогично разное расположение различных атомов в одинаковых по составу молекулах приводит к образованию разных сложных веществ. Это явление называют *полиморфизмом*. Им

обладают, например, соединения кремния и, особенно, соединения углерода.

А что вкладывается в понятие **атом**? Атомы являются теми элементарными «кирпичиками», из которых строится молекула. Атом представляет собой нейтральную частицу в виде положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Размеры атома крайне малы – порядка 10^{-10} м, а ядро еще почти в 100 тыс. раз меньше – порядка 10^{-15} м (ядро в атоме сопоставимо с горошиной на футбольном поле). Ядро состоит из положительно заряженных протонов и почти равных им по массе, но нейтральных нейтронов. Таким образом, атом в целом содержит определенное число протонов и нейтронов, а число электронов в нем, для сохранения общего нейтрального заряда, соответствует числу протонов. Если вспомнить, что протоны и нейтроны почти в 2000 раз тяжелее электронов, то становится понятным, что практически вся масса атома находится в ядре.

Все известные на сегодняшний день виды атомов, которых насчитывается 109, представлены в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева. Здесь они расположены в порядке *возрастания заряда ядра*, поэтому заряд ядра совпадает с порядковым номером элемента. Еще одна особенность таблицы: в ее клетках представлены не сами атомы, а их представители – **химические элементы**.

В чем их отличие? Дело в том, что в природе встречаются, как правило, семейства атомов, имеющих *одинаковый* заряд ядра (то есть, одинаковое количество протонов), но разную атомную массу из-за неодинакового количества нейтронов. Атомы такого семейства называют **изотопами**. Чтобы не загромождать таблицу Менделеева, атомные массы изотопов данного вида атомов *усредняют*. Такой атом с усредненной атомной массой изотопов называют *химическим элементом*.

Пример. Хлор в естественной смеси состоит из двух изотопов. Сюда входит 75,4 % ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ (этот изотоп содержит 17 протонов, 17 электронов и $35 - 17 = 18$ нейтронов) и 24,6 % ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ (этот изотоп содержит 17 протонов, 17 электронов, но $37 - 17 = 20$ нейтронов). Химический элемент хлор, представляющий атомы хлора в таблице Менделеева, имеет усредненную атомную массу 35,5: ${}_{17}^{35,5}\text{Cl}$.

1.2. Относительная атомная масса A_r , относительная молекулярная масса M_r

Физики научились измерять абсолютные массы атомов. Например, масса атома водорода имеет величину $m^1(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Но оперировать такой величиной в расчетах довольно неудобно, поэтому и химики, и физики договорились оценивать массу атома относительно эталонной массы, в качестве которой была выбрана 1/12 часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$, равная $1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. И тогда относительная масса любого атома определится по простой формуле

$$A_r(X) = \frac{12m^1(X)}{1,993 \cdot 10^{-26}}. \quad (1.1)$$

В частности, относительная атомная масса водорода, вычисленная по этой формуле, равна 1,008, что и указано в таблице Менделеева. (Относительную атомную массу часто называют просто «атомная масса», не забывая ее сути). Приведем еще один пример, рассчитав по формуле (1.1) относительную массу изотопа кислорода ^{16}O :

$$A_r(^{16}\text{O}) = \frac{12m^1(^{16}\text{O})}{1,993 \cdot 10^{-26}} = \frac{12 \cdot 2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 16,00 \quad (1.2)$$

Как мы видим, относительные массы безразмерны. Они лишь показывают, во сколько раз один атом легче или тяжелее другого. В нашем случае атом кислорода в 16 раз массивнее атома водорода, а тот, в свою очередь, в 12 раз легче атома углерода. Напомним, что в таблице Менделеева фигурируют не абсолютные, а относительные массы атомов. Это сделано для удобства расчетов.

По аналогии с относительной атомной массой существует понятие **относительной молекулярной массы**. Ее подсчитывают, исходя из *химической формулы* соединения через соответствующие массы атомов, взятые из таблицы Менделеева и обычно округленные до единицы. Посчитаем для примера относительную молекулярную массу серной кислоты:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ у.е.} \quad (1.3)$$

Иногда, как мы это сделали в последнем случае, относительной массе приписывают размерность “у.е.” (углеродные единицы), напоминая о том, что массы рассчитаны относительно углерода.

С первых страниц своего обсуждения химических проблем мы ссылаемся на таблицу Менделеева. В ней выражен главный, фундаментальный закон химии. Поэтому рассмотрим ее подробнее, поскольку знание устройства таблицы облегчает понимание курса и помогает при решении задач.

1.3. Периодический закон Д.И. Менделеева

1 марта 1869 года Д.И. Менделеев (1834 – 1907) заявил об открытии им фундаментального закона химии, который в современной трактовке звучит так: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов:*

$$\text{свойство} = f(z).$$

Обычно законы выражают в виде уравнений или графиков, но этот закон лучше всего воплотился в форме таблицы. Принцип ее построения заключается в следующем. Всю цепочку элементов, выстроенную в порядке возрастания заряда ядра (на сегодня такая цепочка насчитывает 109 элементов), Д.И. Менделеев разбил на 7 неравных кусков, в каждом из которых свойства повторяются. Эти куски цепочки Менделеев назвал *периодами*, расположив их в таблице один под другим. Гениальность ученого при построении таблицы проявилась в том, что он оставил пропуски для неизвестных еще в то время элементов, которые предстояло открыть. Таблицу элементов Менделеев совершенствовал всю свою жизнь.

Существуют десятки вариантов таблицы элементов, но наиболее распространенным оказался так называемый «короткий вариант», который мы и рассмотрим (он приложен к пособию). Здесь, как и в других вариантах, периоды записаны один под другим, и первые 3 периода, называемые *малыми*, записаны в одну строку. Отличие лежит в записи остальных четырех периодов, называемых *большими* – они записаны в две строки. Это сделано для компактности. Разбивку на две строки произвели по признаку изменения степени окисления: в малом периоде она возрастает от +1 до +7 от начала его к концу. В большом периоде эта тенденция наблюдается дважды, поэтому и первая, и вторая строки начинаются со степени окисления, равной +1. Например, первая строка 4 периода начинается с элемента калия, К, со степенью окисления +1, и заканчивается марганцем, Mn, имеющим наивысшую степень окисления +7. Вторая строка начинается с меди, Cu, имеющей одну из степеней окисления +1, и заканчивается бромом Br, имеющим наивысшую степень окисления +7.

Итак, любое свойство элемента меняется в каждом периоде одинаково. Проследим это на примере металличности – способности элемента отдавать электроны. Мы видим, что в начале любого периода находятся типичные металлы (Li, Rb, Cs...). Они наиболее легко отдают свои электроны. При движении по периоду слева направо появляются неметаллы – металличность элемента уменьшается. Заканчивается период типичным неметаллом – благородным газом (Ne, Ar, Kr...). Таким образом, мы можем сделать следующий вывод: *в периоде с ростом заряда ядра элемента (т.е., при движении по таблице слева направо) металлические свойства уменьшаются.*

Отметим, что из 6 периода отдельно вынесены 14 *очень сильно* похожих на металл лантан La элементов, (семейство лантаноидов), а из 7 периода – тоже 14, но менее сильно по сравнению с предыдущим случаем, похожих на металл актиний Ac элементов (семейство актиноидов). Сильная похожесть семейств заложена в строении их электронных оболочек.

О группах элементов. Расположенные друг под другом периоды образуют колонки элементов – группы, которых насчитывается восемь. Каждая группа состоит из *главной* и *побочной* подгрупп. Побочную подгруппу образуют элементы вторых строк больших периодов. Исключение составляет 8 группа – вместо одной здесь расположены три побочные подгруппы, начинающиеся, соответственно, с Fe, Co и Ni. Возвращаясь к металличности, мы можем отметить следующую тенденцию: *в подгруппе с ростом заряда ядра элемента (т.е., при движении по таблице сверху вниз) металлические свойства увеличиваются.* (Франций в этом смысле больше металл, чем, например, литий).

Проследим по таблице Менделеева периодичность изменения еще пяти основных свойств атомов и дадим попутно объяснение закономерности изменения металличности.

1. Радиус атома, r. В первом приближении атом можно представить в виде шарика, и тогда можно говорить об условном, *эффективном* радиусе. Будем помнить, что *чем дальше электрон от ядра, тем он меньше с ним связан, тем он активнее.* (Вспомнив о металличности, мы можем добавить: тем металличнее элемент). Проследим за изменением радиуса в периоде и в подгруппе. *В периоде рост заряда ядра элемента приводит к уменьшению радиуса.* Это объясняется строением электронной оболочки элемента. В периоде у элементов количество слоев электронов *n* не нарастает, а остается постоянным (и равным номеру периода). По мере движения слева направо происходит лишь заполнение электронами внешнего электронного слоя и параллельное увеличение заряда ядра, который сильнее, а, значит, и ближе притягивает к себе электроны – происходит как бы упрочнение атома.

Иная картина наблюдается в подгруппе при движении, например, сверху вниз. В этом случае номер периода, в котором находится последующий элемент увеличивается – происходит нарастание электронных слоев, за счет которого радиус элемента *увеличивается.* (Соответственно, увеличивается и металличность элемента).

2. Энергия ионизации, $E_{и}$ – *это энергия, затрачиваемая на отрыв электрона от атома, находящегося в основном состоянии.* Размерность ее эВ, или Дж/моль. В периоде при движении слева направо энергия ионизации *увеличивается,* поскольку радиус атома уменьшается и электрон становится труднее от него оторвать. В подгруппе при движении

сверху вниз энергия ионизации элемента *уменьшается*, так как его радиус увеличивается. То есть, чем более металличен элемент, тем меньшей энергией ионизации он обладает.

3. **Сродство к электрону, E_e** – это энергия, выделяемая в результате присоединения электрона к атому. Размерность у сродства такая же, что и у энергии ионизации. Отметим, что не каждый атом обладает сродством к электрону, ибо не каждый атом способен сорбировать электроны. В таблице Менделеева E_e ведет себя подобно энергии ионизации: в периоде растет слева направо, достигая максимальной величины у галогенов, а в подгруппе уменьшается сверху вниз.

4. **Электроотрицательность, X** – это энергия, с которой атом в молекуле удерживает около себя валентные электроны (электроны внешнего слоя, которые участвуют в образовании химической связи). Атомов в молекуле несколько, и между ними идет конкуренция за обладание валентными электронами, поэтому электроотрицательность X можно представить и как *способность атома в молекуле притягивать к себе валентные электроны*. По предложению американского физика Малликена электроотрицательность оценивают в виде полусуммы энергии ионизации и сродства к электрону

$$X = \frac{E_u + E_e}{2}; \quad (1.4)$$

однако удобнее пользоваться *относительной* электроотрицательностью элемента $x(\text{Э})$, введенную американским химиком Лайнусом Полингом, дважды лауреатом Нобелевской премии. Она показывает отношение электроотрицательности данного элемента к электроотрицательности щелочного металла лития, Li, условно принятой за единицу

$$x(\text{Э}) = \frac{X(\text{Э})}{X(\text{Li})} \quad (1.5)$$

Самый электроотрицательный элемент фтор, исходя из этой формулы, имеет максимальную величину $x(\text{F}) = 4$, а минимальную – атом франция: $x(\text{Fr}) = 0,7$. У благородных газов электроотрицательность отсутствует, так как внешний электронный слой в их атомах завершен и устойчив.

Как следует из формулы (1.4), поведение электроотрицательности в таблице Менделеева похоже на поведение энергии ионизации и сродства к электрону: в периоде слева направо она возрастает, а в подгруппе сверху вниз уменьшается. Важно отметить, что *чем больше электроотрицательность атома, тем ближе к нему смещаются валентные электроны*. То есть, как это мы увидим в дальнейшем, по величине x можно оценивать тип химической связи в соединении.

5. **Степень окисления** – это условный заряд атома в соединении (предполагают, что оно состоит из ионов). Степень окисления – величина

формальная, но удобна в расчетах, особенно окислительно-восстановительных реакций. Она может принимать нулевые, положительные, отрицательные и даже дробные значения. Полезно запомнить, что в простых веществах степень окисления всегда равна нулю, а ниже перечисленные элементы имеют обычно следующую степень окисления:

H.....	+1
F.....	- 1
O.....	- 2
Na, K и др. щелочные металлы.....	+1
Ca, Mg и др. щелочно-земельн. металлы.....	+2

Однако такие элементы, как Cl, Mn, S, N и некоторые другие имеют *переменную* степень окисления. Ее вычисляют, исходя из общего заряда молекулы (который должен быть нулевым) или иона. Обычно высшая степень окисления совпадает с номером группы элемента.

Пример. Рассмотрим, чему равна степень окисления марганца в перманганате калия KMnO_4 . Суммарный заряд атомов кислорода и калия составляет $(-2) \cdot 4 + (+1) \cdot 1 = -7$. Для того, чтобы заряд молекулы перманганата был нулевым, степень окисления марганца в этом соединении должна быть равной $+7$.

Найдем степень окисления хрома в анионе дихромата $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$. Здесь общий заряд соединения равен -2 . Атомы кислорода имеют заряд $(-2) \cdot 7 = -14$, то есть, два атома хрома должны скомпенсировать заряд, равный $-14 - (-2) = -12$. Отсюда степень окисления хрома в данном соединении $+12 / 2 = +6$.

А какова степень окисления железа в его оксиде Fe_3O_4 ? Четыре атома кислорода приносят заряд -8 . Для его компенсации степень окисления железа в этом соединении должна быть равна $+8 / 3 = +\frac{8}{3}$, т.е., получается дробная величина.

После краткого анализа таблицы Менделеева обсудим классификацию неорганических веществ, их названия и основные свойства. Такой порядок изложения обусловлен тем, что изучение курса общей химии построено, в основном, на примерах из неорганической химии.

1.4 Основные классы неорганических веществ

Мы уже знаем, что все вещества делятся на простые и сложные. К простым веществам относятся **металлы** и **неметаллы**. Металлы – это твердые (кроме ртути) вещества, которые пластичны, ковкие, хорошо проводят тепло и электрический ток, отличаются характерным блеском. Остальные простые вещества относятся к неметаллам. Сложные вещества разносятся на четыре больших класса: **оксиды**, **кислоты**, **гидроксиды** и **соли**. Рассмотрим их по порядку.

1.4.1 Оксиды

Оксиды состоят из двух элементов, одним из которых обязательно является кислород. Они делятся на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (CO, NO, H₂O₂, Na₂O₂ и др.). В отличие от солеобразующих, несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями. Солеобразующие оксиды разбивают на три группы: основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотами или кислотными оксидами, образуя соли. Это – оксиды металлов, они сопоставляются с соответствующими основаниями (гидроксидами), например:



Кислотные оксиды тоже образуют соли, но при взаимодействии с гидроксидами или с основными оксидами. Большинство из них взаимодействует с водой, образуя кислоту

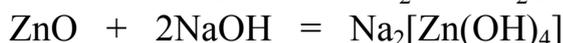
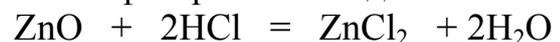


Они могут быть получены путем отнятия воды от соответствующей кислоты, поэтому их еще называют *ангидридами* кислот. Например, оксид кремния можно получить, разлагая при нагревании кремниевую кислоту



Поэтому оксид кремния называется иначе ангидридом кремниевой кислоты.

Амфотерные оксиды образуют соли при взаимодействии и с кислотами, и с основаниями. Рассмотрим взаимодействие с кислотой и щелочью такого типичного амфотерного оксида как ZnO



Амфотерные оксиды образуют также алюминий – Al₂O₃, хром – Cr₂O₃ и другие переходные металлы таблицы Менделеева (они находятся в середине больших периодов).

По своему составу на оксиды похожи **пероксиды**, но по свойствам относятся к классу солей. Это – соли пероксида водорода H₂O₂, они отличаются характерной структурой – наличием «кислородного мостика»:

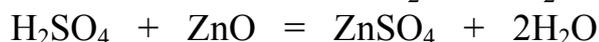
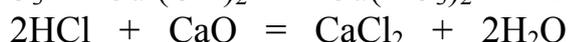
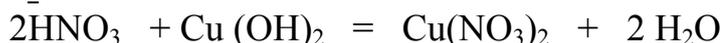


О

Пероксиды – неустойчивые соединения и имеют склонность к разложению со взрывом.

1.4.2 Кислоты

Они диссоциируют с образованием катиона водорода H^+ . В общем смысле *кислота* – это вещество, способное отдавать в реакции катион водорода. Характерное свойство кислот – их взаимодействие с основаниями, а также с основными и амфотерными оксидами с образованием *солей*:



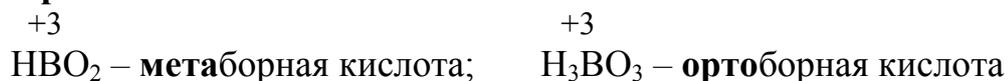
Кислоты бывают *кислородсодержащие* (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3) и *бескислородные* (HCl , H_2S). По числу атомов водорода кислоты бывают *одноосновные* (HCl , HNO_3) и *многоосновные* (двухосновные – H_2SO_4 , H_2CO_3 ; трехосновные – H_3PO_3 , H_3BO_3).

Названия кислот производят от названия элемента, образующего кислоту. В случае *бескислородных* кислот к названию элемента добавляется буква «о» и слово «водородная»: HF – фтороводородная (плавиковая) кислота; HCl – хлороводородная (соляная) кислота.

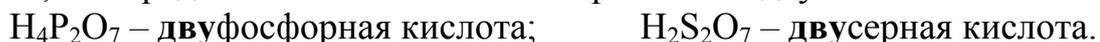
В случае *кислородсодержащих* кислот дело обстоит сложнее. Во-первых, название кислоты зависит от степени окисления кислотообразующего элемента. Вот как изменяется окончание в названии кислоты при уменьшении степени окисления элемента в ней от максимальной до минимальной:

	+7	+7	+6
-ная, -овая:	$HClO_4$ – хлорная,	$HMnO_4$ – марганцовая,	H_2SO_4 – серная
	+5		
-оватая:	$HClO_3$ – хлорноватая,	--	--
	+3	+6	+4
-истая:	$HClO_2$ – хлористая,	H_2MnO_4 – марганцовистая,	H_2SO_3 – сернистая
	+1		
-оватистая:	$HClO$ – хлорноватистая,	--	--

Во-вторых, если степень окисления элемента неизменна, но возрастает число атомов кислорода, то переходят от приставки **мета-** к приставке **орто-**:



Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то перед ее названием ставится приставка «дву»:

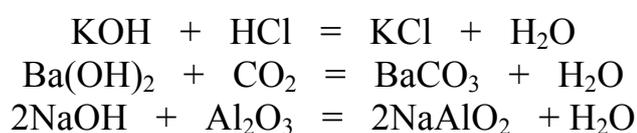


По систематической международной номенклатуре названия кислот строятся иным образом. Например, серная кислота H_2SO_4 будет называться тетраоксосульфат (VI) водорода, а азотная кислота HNO_3 – триоксонитрат (V) водорода. То есть, название кислоты читается по ее формуле справа налево по названиям составляющих атомов с учетом их количества и степени окисления кислотообразующего элемента.

1.4.3 Гидроксиды

Различают гидроксиды **основные** и **амфотерные**.

Основными гидроксидами, или основаниями, называют вещества, которые при диссоциации образуют в растворе гидроксид-ионы OH^- . Гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами:



В более широком смысле основания – это *акцепторы* протонов (в противоположность кислотам). Тогда и аммиак можно считать основанием, так как он способен принимать протон



По аналогии с основными гидроксидами, аммиак реагирует с кислотами, образуя соли

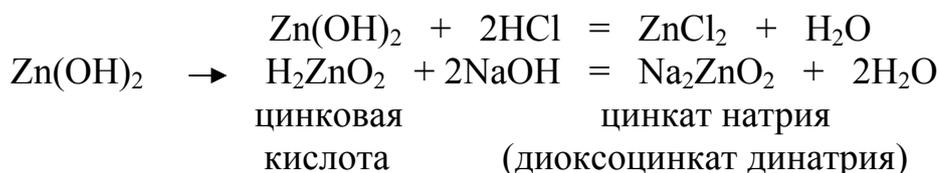


По числу гидроксид-ионов (или, что то же самое, по числу присоединяемых протонов) основания бывают *однокислотные* ($LiOH$, KOH , NH_3) и *многокислотные* (двукислотные: $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$; трехкислотные: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$).

Амфотерные гидроксиды при диссоциации образуют в равной мере и протоны H^+ , и гидроксид-ионы OH^- . Ими обычно являются гидроксиды переходных металлов



и другие. Они взаимодействуют и с кислотами, и с основаниями, образуя соли:



В избытке воды амфотерный гидроксид, взаимодействуя со щелочью, склонен давать гидроксокомплексы (гидроксосоли, или комплексные соли):



гидротригидроксоцинкат натрия;



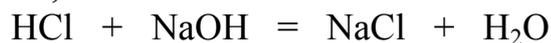
дигидротетрагидроксоалюминат натрия.

Названия солей приведены по международной классификации: чтением формулы справа налево с учетом количества атомов и функциональных групп.

1.4.4 Соли

Соли – это продукты взаимодействия кислоты и основания. Они диссоциируют на *катионы металла* и *анионы кислотных остатков*. В зависимости от полноты реагирования кислоты и основания различают *пять* видов солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные. Рассмотрим их.

1. **Средние (нормальные)** соли образуются при взаимодействии *сильных кислот и сильных оснований* (они полностью диссоциируют в растворе; напомним также, что сильное основание называют щелочью)



Название средней соли составляется из аниона в именительном падеже и катиона в родительном падеже. В случае бескислородной кислоты анион приобретает окончание **–ид** (в предыдущей реакции имеем хлорид натрия). В случае кислородсодержащей кислоты по мере уменьшения степени окисления кислотообразующего элемента окончание **–ат** аниона заменяется на окончание **–ит**:



Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то в название соли добавляется приставка **–ди**. Например, соли двусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ называются **дисульфаты**, а соли двуфосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – **дифосфаты**.

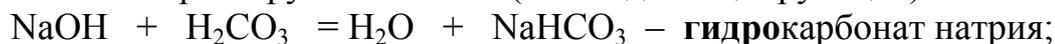
Мы привели только основные принципы построения названий солей. Вместе с тем сохранились исторически сложившиеся названия. Так, для солей хлорной HClO_4 , йодной HIO_4 и марганцовой HMnO_4 кислот сохранились традиционные названия: соответственно, перхлораты, перйодаты и перманганаты. А хлоратами, йодатами и манганатами называются соли соответственно хлорноватой HClO_3 , йодноватой HIO_3 и марганцовистой H_2MnO_4 кислот. Более подробную информацию о названиях солей и других соединений можно почерпнуть из учебников химии (например, Н.Л.Глинка «Общая химия»).

2. **Кислые соли (гидросоли)** образуются при *частичном замещении катионов водорода H^+ в многоосновной кислоте*. Это возможно в двух случаях:

а) количество взятого основания *недостаточно* для образования средней соли



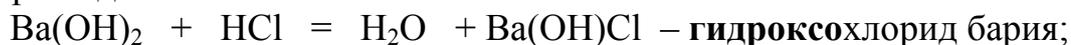
б) основание реагирует со *слабой* (плохо диссоциирующей) кислотой



Как мы видим, в названии кислой соли появляется приставка **гидро-** и дополнительно приставка **ди-**, если в соли остаются незамещенными два катиона водорода.

3. Основные соли (гидроксосоли) образуются при частичном замещении гидроксид-ионов OH^- в многокислотном основании. Их образование возможно также в двух случаях:

а) при недостатке кислоты



б) при взаимодействии со слабым (плохо диссоциирующим)

основанием:



В названии основной соли появляется приставка **гидроксо-**.

Существуют также **двойные** и **комплексные** соли.

Двойная соль содержит катионы разных металлов, но один кислотный остаток



алюмокалиевые квасцы, или додекагидрат сульфата алюминия–калия

Другой пример:



хромокалиевые квасцы, или додекагидрат сульфата хрома-калия

Двойные соли существуют только в *твердом* виде, кристаллизуясь с водой из соответствующих растворов. (В нашем случае – из растворов сульфата калия и алюминия в первом примере и растворов сульфата калия и хрома во втором примере).

Комплексная соль содержит сложные (комплексные) ионы, которые записываются в квадратные скобки:



Обратите внимание: степень окисления железа в этих солях разная.

1.5 Количество вещества

Как мы уже знаем, вещество состоит из элементарных составляющих – молекул. Вместе с тем мы можем сказать, что оно содержит и атомы, и ионы, и электроны и другие частицы (в общем случае их называют структурными единицами), которые нас в данный момент заинтересовали. Перед химиком часто возникает задача: посчитать количество тех или иных структурных единиц в данном образце вещества известной массы. Пусть, например, мы хотим знать, сколько атомов содержит 1 кг углерода. Задача легко решается при известной абсолютной массе одного атома углерода:

$$N(C) = \frac{m(C)}{m^1(C)} = \frac{1\text{кг}}{1,993 \cdot 10^{-26}\text{кг}} = 5,02 \cdot 10^{25} \text{ атомов,}$$

но при этом получается огромное, громоздкое для последующих расчетов число. Понятно, что такими числами оперировать неудобно. Количество структурных единиц проще считать какими-то порциями. Поэтому химики договорились считать количество вещества порциями, каждая из которых содержит столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г углерода. Такую порцию назвали **моль**.

Почему выбрали порцию 12 г углерода? Это мы поймем, посчитав в ней количество атомов:

$$N(C) = \frac{12 \cdot 10^{-3}\text{кг}}{1,993 \cdot 10^{-26}\text{кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов} = N_A$$

Оказывается, в этом случае *один моль структурных единиц равен постоянной Авогадро*:

$$1 \text{ моль} = N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ структурных единиц.} \quad (1.6)$$

Пересчитаем в предыдущем примере количество атомов, содержащихся в 1 кг углерода на количество молей, обозначив их через n :

$$n(C) = \frac{N(C)}{N_A} = \frac{5,02 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 83 \text{ моль атомов.}$$

Итак, в будущем мы будем считать количество молекул, атомов или других структурных элементов в образце не поштучно, а в кратной им величине – молях.

Введем попутно простое, но важное определение – **молярная масса** – это масса в граммах одного моля структурных единиц вещества. В общем случае ее можно найти, разделив массу образца на количество содержащихся в нем молей интересующих структурных единиц:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \quad (1.7)$$

Задача 1.5.1. Сколько молей молекул воды, молей атомов водорода и молей атомов кислорода содержится в 50 г воды?

Решение В общем случае задача решается делением массы образца на массу структурной единицы. При ответе на первый вопрос необходимо знать массу одной молекулы воды, которую вычислим через абсолютные массы составляющих ее атомов:

$$m^1(\text{H}_2\text{O}) = 2m^1(\text{H}) + m^1(\text{O}) = 2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} + 2,667 \cdot 10^{-26} = 3,00 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = \\ = 3,00 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

тогда 1 моль молекул воды будет иметь абсолютную массу:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = m^1(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_A = 3,00 \cdot 10^{-23} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 18,06 \text{ г/моль } \text{H}_2\text{O} \approx \\ \approx 18 \text{ г/моль } \text{H}_2\text{O}$$

Число молей молекул воды найдем по формуле (1.7):

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 50 / 18 = 2,78 \text{ моль молекул } \text{H}_2\text{O}.$$

При ответе на второй вопрос необходимо учесть, что, судя по химической формуле, каждая молекула воды содержит два атома водорода, то есть, количество атомов водорода в образце по сравнению с молекулами воды вдвое больше. Соответственно и число молей атомов водорода будет в два раза больше:

$$n(\text{H}) = 2 n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 2,78 = 5,56 \text{ моль атомов H}.$$

Аналогично рассуждая, мы получаем ответ на третий вопрос:

$$n(\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2,78 \text{ моль атомов O}.$$

Полезно знать, что молярную массу атомов вещества легко определять по его атомной, а молярную массу молекул – по его молекулярной массе. Наблюдается их численное совпадение. Проверим это по воде:

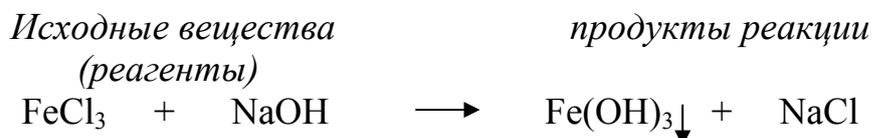
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} - \text{это мы уже вычислили};$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ у.е.}$$

Действительно, числа получились одинаковые (но размерности – разные!).

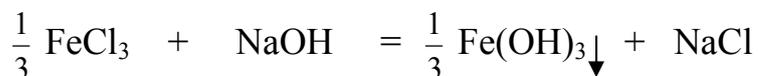
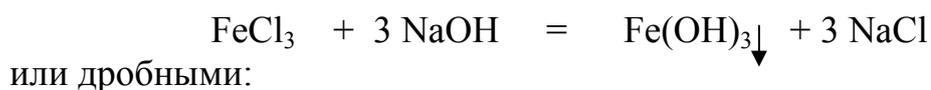
1.6 Уравнение химической реакции

С его помощью записываются химические превращения веществ. Рассмотрим взаимодействие соли и щелочи:



Мы пока записали схему, из которой видно направление реакции и какие продукты получаются в результате ее протекания, при этом один из продуктов выпадает в осадок – признак необратимой реакции. Для записи *уравнения* реакции необходимо соблюсти *закон сохранения массы*. В нашем случае это выразится следующим образом: *количество одноименных атомов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым*.

Уравняем левую и правую части схемы, введя *стехиометрические*, или *уравнивающие* коэффициенты, которые могут быть целыми:



В уравнении вместо стрелки стоит знак равенства – *уравнение показывает, в каких количественных соотношениях необходимо взять исходные вещества (реагенты), чтобы они прореагировали полностью (без остатка)*. В нашем случае смешение 1 моль FeCl_3 и 3 моль NaOH приводит к их полному взаимоуничтожению. Вместо них образуются 1 моль Fe(OH)_3 и 3 моль NaCl .

1.7 Закон Клапейрона – Менделеева и его приложение в химии

Химические реакции часто протекают в газообразном состоянии, а объем газов зависит и от температуры, и от давления:

$$V_2 = f(T, p)$$

Эта зависимость учитывается уравнением **Клапейрона – Менделеева**, называемого еще уравнением состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \quad (1.8)$$

здесь p – давление газа, $Па$;
 V – объем этого газа, $м^3$;
 $n = m/M$ – количество молей молекул изучаемого газа, *моль*;
 m – масса газа, $г$;
 M – молярная масса газа, $г/моль$;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура, $К$.

Рассмотрим приложения уравнения Клапейрона – Менделеева применительно к химическим проблемам.

1.7.1 Приведение к нормальным условиям

Рабочие условия эксперимента могут быть разными и по температуре, и по давлению, поэтому для сравнения получаемых или реагирующих объемов газов необходимо приводить их к одинаковым температуре и давлению, то есть, измерения должны производиться при одинаковых условиях.

Договорились сравнивать объемы газов при $0^{\circ}C$ и давлении, соответствующем 760 мм ртутного столба. Такие условия назвали *нормальными* (сокращенно н.у.). Переведем эти значения в систему СИ, присвоив им индекс «0»:

$$T_0 = t_0 + 273 = 0 + 273 = 273 \text{ К} \quad (1.9)$$

$$p_0 = \rho g h_0 = 13590 \cdot 9,81 \cdot 0,76 = 101300 \text{ Па} \quad (1.10)$$

Отметим, что последняя формула (1.10) используется всегда, когда необходимо перевести высоту столба жидкости в соответствующее давление. В формулу дополнительно входит плотность этой жидкости, ρ , $кг/м^3$, (в нашем случае для ртути $\rho = 13590 \text{ кг/м}^3$) и величина свободного ускорения, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$. Чтобы получить значение давления в $Па$, необходимо все величины подставить в системе СИ, в том числе и высоту столба жидкости (мы подставили не 760 мм, а $0,76$ м).

Если взять одно и то же количество газа и записать для него уравнение Клапейрона – Менделеева для рабочих и нормальных условий, то при делении одного на другое получится удобное для пересчетов выражение:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}; \quad (1.11)$$

которое еще называют **формулой объединенного газового закона**.

1.7.2 Молярный объем газа

По аналогии с молярной массой молярным объемом называют тот объем газа, который занимает при данных условиях один моль его молекул (или атомов, если газ атомарный). В общем случае это можно записать следующим образом:

$$V_M = V / n \quad (1.12)$$

В отличие от молярной массы он зависит от температуры и давления, поэтому в расчетах обычно оперируют молярным объемом при нормальных условиях:

$$V_M^0 = V_0 / n \quad (1.13)$$

Рассчитаем эту величину по уравнению Клапейрона – Менделеева:

$$V_M^0 = \frac{V^0}{n} = \frac{nRT_0}{n \cdot p_0} = \frac{8,314 \cdot 273}{101300} \approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 22,4 \text{ л/моль}; \quad (1.14)$$

то есть, *при нормальных условиях один моль молекул любого газа (или атомов, если газ атомарный) занимает один и тот же объем, а именно 22,4 л. Это является частным случаем закона, открытого в 1811 г. итальянским физиком Амедео Авогадро, суть которого заключается в следующем: в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре T и давлении p) содержится одинаковое число молекул.* Закон позволяет посчитать число молекул в заданном объеме газа.

Рассчитаем в качестве примера количество молекул, N , содержащихся в 1 литре любого газа при нормальных условиях. Мы уже вычислили, что 1 моль молекул любого газа всегда содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, а при нормальных условиях он занимает объем 22,4 л. Тогда, соответственно, 1 литр газа будет содержать молекул в 22,4 раза меньше, то есть

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} / 22,4 = 2,69 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

В общем случае количество молекул в заданном объеме газа следует рассчитывать по следующему соотношению:

$$N = N_A \cdot n \quad (1.15)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, постоянная Авогадро;

$n = V / V_M$, моль;

V , V_M – соответственно, объем и молярный объем газа при рабочих условиях (вспомним, что при нормальных условиях $V_M = V_M^0 = 22,4 \text{ л/моль}$).

1.7.3 Плотность газа. Относительная плотность газа.

При известных внешних условиях (давлении и температуре) по уравнению Клапейрона – Менделеева легко вычисляется *объемная масса*, или *плотность* газа:

$$\rho_z = \frac{m}{V} = \frac{pM_z}{RT} \quad (1.16)$$

Не следует забывать, что здесь, вследствие использования размерности молярной массы в *г/моль* (остальные величины подставляются в размерностях системы СИ), рассчитанная размерность плотности получается в *г/м³*.

Иногда химики используют понятие *относительной плотности*, относя плотность рассматриваемого газа к плотности другого газа, чаще всего водорода (как самого легкого) или воздуха (как самого распространенного). Относительную плотность определяют при одинаковых внешних условиях и обозначают буквой *D*. Выведем формулу для расчета относительной плотности газа по водороду и по воздуху:

$$D(H_2) = \frac{\rho}{\rho(H_2)} = \frac{pM}{RT} \frac{RT}{pM(H_2)} = \frac{M}{M(H_2)} = \frac{M}{2}; \quad (1.17)$$

$$D_{\text{в}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}} = \frac{M}{M_{\text{в}}} = \frac{M}{29} \quad (1.18)$$

Как видно из представленных формул, относительная плотность безразмерна и равна отношению молярных масс сравниваемых газов. Знание относительной плотности часто используется для решения обратной задачи – отыскания молярной (молекулярной) массы газа.

1.8 Эквивалент элемента, эквивалент сложного вещества

В 1803 г. английский химик Джон Дальтон сформулировал важнейший закон химии – **закон кратных отношений**, из которого следует, что *элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Иначе говоря, вещества (элементы) соединяются в эквивалентных (равноценных) отношениях, кратных целым числам атомов.* В качестве меры этой кратности выбрали понятие **химический эквивалент**, или просто **эквивалент** – *условную частицу вещества, которая в целое число раз меньше соответствующей ей формульной единицы (атом, молекула и т.п.).* Отсюда следует, что, например, одна и та же молекула может иметь, в зависимости от протекающей химической реакции разное, но целое число эквивалентов: от 1 до z_{eq} в общем случае. Обычно количество эквивалентов в веществе выражают в молях, n_{eq} . Связь между этими двумя формами выражения их количества дается простым соотношением

$$n_{eq}(X) = z_{eq}(X)n(X) \quad (1.19)$$

И тогда закон Дальтона можно интерпретировать в следующей математической форме: *число молей эквивалентов веществ, (напр., A и B), участвующих в реакции, всегда одинаково*

$$n_{eq}(A) = n_{eq}(B) \quad (1.20)$$

Эту запись называют **законом эквивалентов**

По аналогии с молярной массой введем понятие **молярной массы эквивалентов** (устаревшее название – эквивалентная масса) – массы одного моля эквивалентов вещества или элемента. Для этого массу образца нужно поделить на число молей эквивалентов в нем

$$M_{eq}(X) = \frac{m(X)}{n_{eq}(X)}, \quad (1.21)$$

или, что то же самое:

$$M_{eq}(X) = \frac{M(X)}{z_{eq}(X)}, \quad (1.22)$$

Формально молярную массу эквивалентов элемента в соединении можно определить, разделив молярную массу элемента на его валентность в данном соединении, которая часто совпадает со степенью окисления (если она не дробная). Например, молярная масса эквивалентов марганца в оксиде Mn_2O_7 равна $55 : 7 = 7,9$ г/моль.

Запишем соотношение (1.20) в более удобном для расчетов виде, подставив туда соответствующие величины n_{eq} из выражения (1.21), получим окончательно

$$\frac{m(A)}{M_{eq}(A)} = \frac{m(B)}{M_{eq}(B)},$$

или

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{eq}(A)}{M_{eq}(B)} \quad (1.23)$$

то есть, *отношение масс веществ, участвующих в химической реакции, равно отношению молярных масс их эквивалентов.*

Отметим, что величина эквивалента обратно пропорциональна числу эквивалентов и поэтому по своему значению не превышает единицы:

$$eq(X) = 1 / z_{eq}(X) \quad (1.24)$$

Эту же величину эквивалента можно посчитать, исходя из молярной массы и молярной массы эквивалентов рассматриваемого вещества. Для этого перепишем выражение (1.22) в следующем виде:

$$eq(X) = \frac{1}{z_{eq}(X)} = \frac{M_{eq}(X)}{M(X)} \quad (1.25)$$

Поучимся решать задачи на эквиваленты сначала для элементов в сложных веществах (пункт 1.8.1), а затем и для веществ, участвующих в химических реакциях (пункт 1.8.2).

1.8.1 Расчет эквивалентов для элементов в соединениях.

Задача 1.8.1. При взаимодействии 1,50 г натрия с избытком хлора образовалось 3,81 г хлорида натрия. Найти молярную массу эквивалентов натрия, его эквивалент и число эквивалентов в образце в молях, если молярная масса эквивалентов хлора равна 35,5 г/моль.

Решение. Такой тип задачи не требует знания формулы вещества. При ответе на первый вопрос нужна лишь прямая подстановка исходных данных в выражение (1.23). Важно только не забыть, что в реакции участвует 3,81 – 1,50 = 2,31 г хлора

$$\frac{m(Na)}{m(Cl)} = \frac{M_{eq}(Na)}{M_{eq}(Cl)} ; \quad \frac{1,50}{2,31} = \frac{M_{eq}(Na)}{35,5} ;$$

откуда
$$M_{eq}(Na) = \frac{1,50 \cdot 35,5}{2,31} = 23 \text{ г/моль.}$$

Находим эквивалент натрия по формуле (1.25)

$$eq(Na) = \frac{M_{eq}(Na)}{M(Na)} = \frac{23}{23} = 1,0$$

Число молей эквивалентов в образце определим по выражению (1.21)

$$n_{eq}(Na) = \frac{m(Na)}{M_{eq}(Na)} = \frac{1,50}{23} = 0,065 \text{ моль}$$

Задача 1.8.2. Найти молярную массу эквивалентов железа, его эквивалент и число эквивалентов, приходящихся на формульную единицу в Fe₂O₃.

Решение. В этой задаче известна формула соединения. Из нее следует, что 1 моль данного оксида содержит 2 моль атомов железа, или 56 г/моль · 2 моль = 112 г железа и, соответственно, 3 моль атомов

кислорода, или $16 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 48 \text{ г}$ кислорода. Снова воспользуемся выражением (1.23)

$$\frac{m(Fe)}{m(O)} = \frac{M_{eq}(Fe)}{M_{eq}(O)} ;$$

а неизвестную молярную массу эквивалентов элемента кислорода узнаем, разделив его молярную массу на степень окисления, равную, обычно, двум:

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

Подставим известные величины в предыдущее выражение и получим искомый ответ:

$$M_{eq}(Fe) = \frac{8 \cdot 112}{48} = 18,7 \text{ г/моль}.$$

Этот же ответ мы получим, разделив молярную массу железа на известную из формулы степень окисления, равную в данном случае трем:

$$M_{eq}(Fe) = \frac{M(Fe)}{3} = \frac{56}{3} = 18,7 \text{ г/моль}.$$

Определим эквивалент железа:

$$eq(Fe) = \frac{M_{eq}(Fe)}{M(Fe)} = \frac{18,7}{56} = 0,33.$$

Количество эквивалентов, приходящихся на формульную единицу (то есть, на один атом железа) посчитаем по выражению (1.24):

$$z_{eq}(Fe) = \frac{1}{eq(Fe)} = \frac{1}{0,33} = 3 \text{ экв/атом Fe}.$$

Примечание. При решении задач на эквиваленты полезно помнить, что в подавляющем числе случаев $M_{eq}(O) = 8 \text{ г/моль}$, $M_{eq}(H) = 1 \text{ г/моль}$.

1.8.2 Расчет эквивалентов веществ, участвующих в химических реакциях.

Ограничимся рассмотрением расчета эквивалентов веществ, участвующих в обменных и окислительно-восстановительных реакциях. В этих случаях необходимо учитывать протекающую химическую реакцию.

Начнем рассмотрение с реакций обменного типа, которые могут быть записаны в общем виде следующим образом:



где A и B – исходные реагенты;

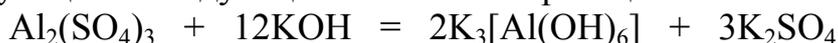
C и D – продукты реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты;

тогда для данного реагента количество эквивалентов определится величиной стехиометрического коэффициента, стоящего при реагенте-партнере:

$$z_{eq}(A) = b, \quad z_{eq}(B) = a \quad (1.26)$$

Задача 1.8.3. Определить величины химических эквивалентов реагентов, участвующих в следующей химической реакции:



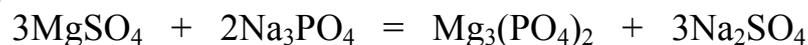
Решение. Найдем прежде количество эквивалентов реагирующих веществ по равенствам (1.26):

$$z_{eq}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 12; \quad z_{eq}(\text{KOH}) = 1$$

Соответственно, величины эквивалентов, согласно формуле (1.24), будут равны:

$$eq(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1 : 12 = 1/12; \quad eq(\text{KOH}) = 1 : 1 = 1.$$

Задача 1.8.4. Вычислить величины химических эквивалентов и молярные массы эквивалентов реагентов, участвующих в следующей химической реакции:



Решение. Число эквивалентов реагентов вычисляем по равенствам (1.26):

$$z_{eq}(\text{MgSO}_4) = 2, \quad z_{eq}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 3$$

Соответственно, величины эквивалентов обратны их количеству, формула (1.24):

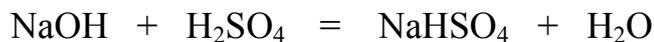
$$eq(\text{MgSO}_4) = 1 : 2 = 0,5; \quad eq(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1 : 3 = 0,33.$$

Молярные массы эквивалентов реагентов рассчитаем по выражению (1.22):

$$M_{eq}(\text{MgSO}_4) = M(\text{MgSO}_4) / z_{eq}(\text{MgSO}_4) = 120 / 2 = 60 \text{ г/моль}; \\ M_{eq}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = M(\text{Na}_3\text{PO}_4) / z_{eq}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 / 3 = 54,7 \text{ г/моль}$$

Задача 1.8.5. Нейтрализуют 8 г гидроксида натрия серной кислотой. В первом случае образуется гидросульфат, а во втором – сульфат натрия. Рассчитать для обоих случаев количество молей эквивалентов серной кислоты, необходимое для нейтрализации, а также молярную массу эквивалентов и эквивалент.

Решение. Рассмотрим сначала первый случай. Запишем уравнение реакции:



Число эквивалентов, приходящееся на формульную единицу – молекулу (или моль) серной кислоты находится по равенству (1.26):

$$z_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,$$

а количество эквивалентов кислоты, необходимое для нейтрализации, определится из соотношения (1.19) как произведение $z_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ на число молей кислоты, $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, пошедших на реакцию:

$$n_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = z_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) n(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

Судя по уравнению реакции, 1 моль щелочи реагирует с 1 моль кислоты, или в массовом выражении, соответственно, 40 г щелочи реагирует с 98 г кислоты. По условию задачи реагирует 8 г щелочи, т.е. в 5

раз меньше, соответственно в 5 раз меньше потребуется на нейтрализацию и кислоты:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 : 5 = 19,6 \text{ г},$$

или в мольном выражении:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6 / 98 = 0,2 \text{ моль}$$

Окончательно получим:

$$n_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ моль}$$

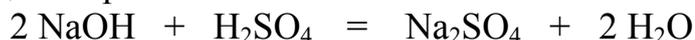
Молярную массу эквивалентов кислоты находим по выражению (1.21):

$$M_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / n_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6 / 0,2 = 98 \text{ г/моль}.$$

И, наконец, эквивалент кислоты будет равен:

$$eq(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98}{98} = 1$$

Рассмотрим второй случай, для которого уравнение реакции запишется следующим образом:



Здесь, судя по реакции, число эквивалентов, приходящихся на молекулу серной кислоты, будет уже иным

$$z_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$$

Изменится, соответственно, и пошедшее на нейтрализацию число молей эквивалентов кислоты

$$n_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль},$$

а молярная масса эквивалентов окажется равной

$$M_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / n_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6 / 0,4 = 49 \text{ г/моль}.$$

Эквивалент кислоты изменится следующим образом:

$$eq(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{49}{98} = 0,5$$

Анализ решения последней задачи показывает, что для многоосновных кислот степень основности совпадает с числом эквивалентов, и расчет молярной массы эквивалентов можно осуществлять без знания химической реакции по следующему выражению:

$$M_{eq}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{z_{eq}(\text{кислоты})} = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность}} \quad (1.27)$$

Но при этом, естественно, должна быть известна основность кислоты.

Аналогичные выражения могут быть получены для расчета молярных масс эквивалентов многокислотных оснований, оксидов и солей:

$$M_{eq}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность}} \quad (1.28)$$

$$M_{eq}(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{N_{эл} \cdot val} \quad (1.29)$$

где $N_{эл}$ – число атомов элемента в химической формуле;
 val – его валентность.

$$M_{eq}(соли) = \frac{M(соли)}{N_{Me} \cdot val} \quad (1.30)$$

здесь N_{Me} – число атомов металла в химической формуле;
 val – его валентность.

Закончим рассмотрение этого параграфа расчетом эквивалентов веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. Здесь число эквивалентов реагента определяют по числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя или отдает одна формульная единица восстановителя. Например, в реакции



марганец в перманганате принимает пять электронов, поэтому $z_{eq}(\text{KMnO}_4) = 5$, а сера в сульфите отдает два электрона, следовательно $z_{eq}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 2$. Заметим, что и в этом случае справедливо использование соотношения (1.26).

1.8.3 Молярный объем эквивалентов

При работе с газами удобно пользоваться молярным объемом эквивалентов. Он является аналогом молярного объема газа и определяется обычно как объем в литрах одного моля эквивалентов газа, взятого при нормальных условиях

$$V_{eq}^0(X) = \frac{V^0(X)}{n_{eq}(X)} \quad (1.31)$$

Поскольку для газов $n(X) = V^0(X)/V_M^0(X)$, а $V_M^0(X) = 22,4$ л/моль, то последнее выражение можно привести к следующему виду:

$$V_{eq}^0(X) = \frac{22,4}{z_{eq}(X)} \quad (1.32)$$

Задача 1.8.6. Определить массу металла, z , если он при $n.u.$ вытесняет из кислоты 0,7 л водорода, а его молярная масса эквивалентов равна 28 г/моль.

Решение. Запишем для нашей задачи соотношение (1.20):
 $n_{eq}(Me) = n_{eq}(\text{H}_2)$, где $n_{eq}(Me)$ найдем из соотношения (1.21), а $n_{eq}(\text{H}_2)$ – из выражения (1.31)

$$\frac{m(Me)}{M_{eq}(Me)} = \frac{V^0(\text{H}_2)}{V_{eq}^0(\text{H}_2)} \quad (1.33)$$

Неизвестную величину $V_{eq}^0(H_2)$ определим по выражению (1.32), предварительно вычислив $z_{eq}(H_2)$, используя соотношение (1.22) и помня, что $M_{eq}(H_2) = 1 \text{ г/моль}$

$$z_{eq}(H_2) = M(H_2)/M_{eq}(H_2) = 2 : 1 = 2;$$

$$V_{eq}^0(H_2) = \frac{22,4}{z_{eq}(H_2)} = 22,4 : 2 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Окончательно массу металла находим из соотношения (1.33)

$$m(Me) = \frac{V^0(H_2) \cdot M_{eq}(Me)}{V_{eq}^0(H_2)} = \frac{0,7 \cdot 28}{11,2} = 1,75 \text{ г}$$

Эту же задачу можно решить через соотношение (1.23) и уравнение Клапейрона – Менделеева (1.8)

$$m(Me) = \frac{M_{eq}(Me) \cdot m(H_2)}{M_{eq}(H_2)};$$

$$m(H_2) = \frac{pVM(H_2)}{RT} = \frac{101300 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{8,314 \cdot 273} = 0,063 \text{ г};$$

$$m(Me) = \frac{28 \cdot 0,063}{1} = 1,76 \text{ г}$$

Расхождение в ответах лежит в пределах ошибки вычислений из-за округления величин.

С понятием эквивалента мы встретимся далее при обсуждении концентрации в главе «Растворы» и при изучении окислительно – восстановительных реакций.

1.9 Растворы. Способы выражения составов растворов

В большинстве своем химические реакции протекают в растворах. Что это такое?

Раствор – это однородная (гомогенная, или однофазная) смесь компонентов, раздробленных до молекул, ионов и им подобных частичек. Растворы бывают твердые (сплавы металлов), газообразные (воздух) и жидкие. Особенно распространены жидкие растворы, где в качестве растворителя используется вода. Составы растворов выражают либо в концентрациях, либо в долях.

Концентрация – это масса или количество растворенного вещества в единице объема раствора. Существует несколько способов записи концентрации.

Массовая концентрация, C_m , или просто C , показывает величину массы растворенного вещества в единице объема раствора, имеет обычно размерность г/л

$$C_m = \frac{m}{V} \quad (1.34)$$

Разновидностью массовой концентрации является **титр раствора**, T , широко используемый в аналитической химии. Здесь массу растворенного вещества в граммах относят к одному миллилитру раствора, г/мл.

Молярная (мольная) концентрация, C_M , показывает отношение количества молей растворенного вещества к объему взятого раствора, ее размерность моль/л, обозначается часто как M

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (1.35)$$

Нормальная концентрация (нормальность), C_n или N , есть количество молей эквивалентов растворенного вещества в единице объема раствора, то есть, она выражает молярную концентрацию эквивалентов и имеет поэтому размерность моль экв/л, которая сокращенно записывается как n

$$C_n = N = \frac{n_{eq}}{V} \quad (1.36)$$

Этот способ выражения концентрации широко используется в аналитической химии благодаря существованию простой пересчетной формулы, получаемой из выражения закона эквивалентов (1.20)

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(B) \cdot V(B), \quad (1.37)$$

где $C_n(A)$ и $C_n(B)$ – нормальности веществ A и B в соответствующих объемах растворов $V(A)$ и $V(B)$.

Из долей чаще всего используют **массовую долю**, ω , г растворенного вещества / г раствора (или **массовый процент**, %), **молярную (молярную) долю**, χ , моль растворенного вещества / моль раствора (или

молярный процент, % мол.) и объемную долю, φ , л растворенного вещества / л раствора (или **объемный процент, % об.).**

Особняком стоит **моляльность** раствора, \dot{m} , которая используется в физической химии. Она показывает количество молей растворенного вещества, содержащееся в одном килограмме растворителя:

$$\dot{m} = \frac{n(X)}{m(p-рителя)}, \quad (1.38)$$

Задача 1.9.1. Растворили 18 г ортофосфорной кислоты в 282 см³ воды, плотность раствора оказалась равной 1,03 г/см³. Определить: а) массовую, б) молярную, в) нормальную концентрации полученного раствора, а также его г) титр, д) моляльность и е) массовый процент кислоты в растворе.

Решение

а) для поиска массовой концентрации используем формулу (1.34)

$$C_m = \frac{m(H_3PO_4)}{V}$$

Здесь объем раствора найдем через его массу, m : $V = m/\rho$, где

$m = m(H_3PO_4) + m(H_2O) = 18 + V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) = 18 + 282 \cdot 1 = 300$ г. (Плотность воды, как обычно, принимаем за 1 г/см³). Тогда

$$V = 300 : 1,03 = 291 \text{ см}^3 = 0,291 \text{ л}$$

Окончательно имеем:

$$C_m = 18 / 0,291 = 61,9 \text{ г/л}$$

б) молярную концентрацию определяем по формуле (1.35)

$$C_M = \frac{n(H_3PO_4)}{V}$$

Количество молей кислоты H_3PO_4 , имеющей $M(H_3PO_4) = 98$ г/моль, равно

$$n(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4)} = \frac{18}{98} = 0,184 \text{ моль};$$

и тогда окончательно

$$C_M = 0,184 / 0,291 = 0,63 \text{ моль/л} = 0,63 \text{ М};$$

в) нормальность полученного раствора рассчитываем по формуле (1.36)

$$C_n = N = \frac{n_{eq}(H_3PO_4)}{V};$$

где количество молей эквивалентов кислоты, в соответствии с выражением (1.19) равно:

$$n_{eq}(H_3PO_4) = z_{eq}(H_3PO_4) \cdot n(H_3PO_4) = 3 \cdot 0,184 = 0,552 \text{ моль}.$$

Здесь $z_{eq}(H_3PO_4) = 3$, поскольку кислоту мы рассматриваем как трехосновную, а основность кислоты совпадает с числом ее эквивалентов. В результате получаем

$$C_n = N = 0,552 / 0,291 = 1,90 \text{ моль экв/л} = 1,90 \text{ н};$$

г) титр раствора определим, исходя из его определения как массу растворенного вещества в одном миллилитре раствора

$$T = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / V = 18 / 291 = 6,19 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

д) молярность определим по формуле (1.38) без труда, поскольку уже рассчитаны и число молей кислоты, и масса растворителя – воды:

$$m = n(\text{H}_3\text{PO}_4) / m(\text{H}_2\text{O}) = 0,184 / 0,282 = 0,65 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O};$$

е) массовый процент кислоты в растворе равен отношению соответствующих масс:

$$\omega = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / m = 18 / 300 = 0,06 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{г } p\text{-ра} = 6,0 \%. \quad (1.39)$$

Задача 1.9.2. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 $0,5 \text{ н}$ щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Воспользуемся формулой (1.37), согласно которой нормальность кислоты будет равна

$$N_{(к-ты)} = \frac{N_{щ} \cdot V_{щ}}{V_{(к-ты)}} = \frac{0,5 \cdot 25}{50} = 0,25 \text{ н}$$

Задача 1.9.3. К 1 л 10% -ного раствора КОН плотностью $1,092 \text{ г/см}^3$ прибавили $0,5 \text{ л}$ 5% -ного раствора КОН плотностью $1,045 \text{ г/см}^3$ и объем смеси довели до двух литров. Вычислить молярную концентрацию приготовленного раствора.

Решение. Расчет проводится по формуле (1.35) $C_M = \frac{n(\text{KOH})}{V}$.

Неизвестное количество щелочи находится как сумма ее количества в первом и во втором растворах

$$n(\text{KOH}) = n_1(\text{KOH}) + n_2(\text{KOH})$$

Определим сначала первое слагаемое:

$$n_1(\text{KOH}) = m_1(\text{KOH}) / M(\text{KOH})$$

По формуле, аналогичной (1.9 – 6), определим массу щелочи в первом растворе: $m_1(\text{KOH}) = \omega_1 \cdot m_1 = \omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 = 0,1 \cdot 1000 \cdot 1,092 = 109,2 \text{ г}$.

Зная $M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$, найдем $n_1(\text{KOH})$:

$$n_1(\text{KOH}) = 109,2 / 56 = 1,95 \text{ моль}.$$

Аналогичный расчет проведем для второго раствора:

$$n_2(\text{KOH}) = m_2(\text{KOH}) / M(\text{KOH});$$

$$m_2(\text{KOH}) = \omega_2 \cdot m_2 = \omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2 = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 1,045 = 26,1 \text{ г};$$

$$n_2(\text{KOH}) = 26,1 / 56 = 0,47 \text{ моль}.$$

Таким образом, общее количество щелочи в приготовленном растворе

$$n(\text{KOH}) = 1,95 + 0,47 = 2,42 \text{ моль}.$$

Теперь можно получить окончательный ответ:

$$C_M = 2,42 / 2 = 1,21 \text{ моль/л} = 1,21 \text{ М}$$

Задача 1.9.4. Какой объем, V_1 , 96% -ной серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/мл}$ потребуется для приготовления $0,4 \text{ н}$ раствора объемом $V_2 = 3 \text{ л}$?

Решение. По сути дела в задаче обсуждается разбавление раствора, поэтому масса растворенного вещества, чистой кислоты, остается неизменной. Рассчитываем исходный объем, исходя из его массы:

$V_1 = m_1 / \rho_1$, а массу определим по цепочке следующих формул:
 $m_1 = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / \omega_1$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{eq} \cdot M_{eq}$; $n_{eq} = N_2 \cdot V_2 = 0,4 \cdot 3 = 1,2 \text{ моль}$;
 $M_{eq} = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$ (основность серной кислоты взята равной двум);
 $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 49 = 58,8 \text{ г}$; $m_1 = 58,8 / 0,96 = 61,2 \text{ г}$.
 Окончательно требуемый объем будет равен:

$$V_1 = 61,2 / 1,84 = 33,3 \text{ мл.}$$

Задача 1.9.5. Какую массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 2%-ного раствора сульфата меди CuSO_4 ?

Решение. Кристаллы медного купороса состоят из сульфата меди и воды. Вычислим необходимую массу сульфата, которая должна содержаться в купоросе:

$$m(\text{CuSO}_4) = \omega \cdot m = 0,02 \cdot 40 = 0,8 \text{ кг}$$

Опираясь на существование пропорциональности между молярными массами и массами соответствующих веществ, составим пропорцию

$$\begin{array}{l} M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль} \text{ -----} M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль} \\ m(\text{CuSO}_4) = 0,8 \text{ кг} \text{ -----} m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \end{array}$$

Отсюда масса медного купороса, необходимая для приготовления раствора:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{0,8 \cdot 250}{160} = 1,25 \text{ кг};$$

а масса добавленной воды находится как разность масс раствора и медного купороса

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m - m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 40 - 1,25 = 38,75 \text{ кг}$$

Задача 1.9.6. Какой объем аммиака при н.у. необходимо пропустить через воду, чтобы получить 200 мл нашатырного спирта (нашатырный спирт – это 10%-ный водный раствор NH_3 плотностью 0,96 г/мл).

Решение. Требуемый объем аммиака рассчитаем по формуле (1.13)

$$V^0(\text{NH}_3) = V_M^0 \cdot n(\text{NH}_3) = 22,4n(\text{NH}_3)$$

Далее расчет проводим по цепочке уже известных формул

$$\begin{array}{l} n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3); \quad m(\text{NH}_3) = \omega \cdot m; \quad m = V \rho = 200 \cdot 0,96 = 192 \text{ г}; \\ m(\text{NH}_3) = 0,1 \cdot 192 = 19,2 \text{ г}; \quad n(\text{NH}_3) = 19,2 / 17 = 1,13 \text{ моль} \end{array}$$

Окончательно

$$V^0(\text{NH}_3) = 22,4 \cdot 1,13 = 25,3 \text{ л.}$$

Задача 1.9.7. Определить массовую долю CaCl_2 в 1,4 M растворе плотностью 1,12 г/мл.

Решение. В формуле, по которой мы проводим расчет

$$\omega = m(\text{CaCl}_2) / m,$$

массу хлорида кальция рассчитаем, исходя из формулы для определения молярности

$$C_M = n(\text{CaCl}_2) / V;$$

откуда $m(\text{CaCl}_2) = n(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2); \quad n(\text{CaCl}_2) = C_M \cdot V.$

В последней формуле для определения количества молей хлорида необходимо знать объем раствора. В задачах, где требуется пересчет состава раствора (а именно к такому типу относится данная задача) удобно задавать объем раствора, равный 1 л. Тогда решение легко завершается:

$$n(\text{CaCl}_2) = 1,4 \cdot 1 = 1,4 \text{ моль}; \quad m(\text{CaCl}_2) = 1,4 \cdot 111 = 155,4 \text{ г}$$

Заданный объем раствора $V = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$ имеет массу

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,12 = 1120 \text{ г}$$

Окончательно массовая доля хлорида кальция в растворе будет равна

$$\omega = 155,4 / 1120 = 0,139 \text{ г/г р-ра, или } 13,9 \%$$

Закончим этот параграф обсуждением понятия **растворимость**. Она показывает, *какое максимальное количество вещества растворяется при данной температуре*. Раствор при этом становится насыщенным. Эта предельная величина называется **коэффициентом растворимости**, или просто растворимостью и выражается массой растворенного вещества, г, в 100 г растворителя

$$P = \frac{m_{\max}}{100} = f(t) \quad (1.40)$$

Различают хорошо растворимые, мало растворимые и практически нерастворимые вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Предмет химии, основные понятия: вещество (простое и сложное), молекула, атом, изотоп, элемент.
2. Абсолютные и относительные атомные и молекулярные массы. Моль вещества, связь его с постоянной Авогадро.
3. Периодический закон Д.И.Менделеева, структура «короткого варианта» таблицы элементов. Изменение металличности элемента по таблице.
4. Охарактеризуйте основные свойства атомов (радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления) и их изменения в периоде и подгруппе таблицы Менделеева.
5. Оксиды как класс неорганических веществ (виды, названия, свойства).
6. Кислоты как класс неорганических веществ (виды, названия, свойства).
7. Гидроксиды как класс неорганических веществ (виды, названия, свойства).
8. Соли как класс неорганических веществ (виды, названия, свойства).
9. Молярная масса, сопоставить ее с молекулярной массой. Уравнение химической реакции, его физический смысл.
10. Закон Клапейрона – Менделеева, его использование для приведения газа к нормальным условиям.
11. Закон Клапейрона – Менделеева, определение с его помощью молярного объема газа.
12. Расчет с помощью закона Клапейрона – Менделеева плотности газа и относительной плотности газа.
13. Понятие химического эквивалента, числа эквивалентов и числа молей эквивалентов вещества. Закон эквивалентов.
14. Понятие молярной массы эквивалентов вещества, записать закон эквивалентов, введя туда это понятие.
15. Определение числа и молярной массы эквивалентов веществ, участвующих в обменных химических реакциях.
16. Понятие молярного объема эквивалентов вещества, его расчет.
17. Растворы, определение. Выражение состава растворов через концентрации. Используя нормальную концентрацию, записать закон эквивалентов.
18. Растворы, определение. Выражение состава растворов с помощью долей. Моляльность раствора. Растворимость вещества.

Мы закончили изучение основных понятий, определений и законов химии – этой химической азбуки, с помощью которой будет легче разбираться в более узких по направлению и специализации главах химии. Полученные знания пригодятся нам при изучении следующих глав общей химии, таких, например, как термодинамика и кинетика химических реакций, растворы электролитов, окислительно-восстановительные реакции и электрохимия.

2 Глава II. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Любая химическая реакция протекает в два этапа. Сначала в молекулах реагентов разрушаются старые связи, а затем в продуктах образуются новые. На разрушение связи требуется затратить энергию, а при ее образовании энергия всегда выделяется. В зависимости от суммарного энергетического эффекта различают реакции *эндотермические* и *экзотермические*.

В случае *эндотермической* реакции энергия, идущая на разрушение старых связей *превышает* энергию, выделяющуюся при образовании новых. Поэтому в ходе реакции идет дополнительное поглощение энергии из окружающей среды, и температура реакционной смеси *понижается*.

В случае *экзотермической* реакции наблюдается обратный эффект: энергия, необходимая для разрушения старых связей *меньше* энергии, выделяемой при образовании новых. Излишек ее в виде тепла выбрасывается в окружающую среду, и температура реакционной смеси *повышается*. (Договоримся называть *системой* исходные реагенты и продукты реакции, а *окружающей средой* – все, что окружает систему: стенки пробирки, колбы или аппарата, где протекает реакция, воздух лаборатории или цеха и т.п.).

2.1. Энтальпия

Для количественной оценки энергетики реакции ввели понятие **энтальпия**, *H*. Энтальпия характеризует энергетическое состояние системы. Определим ее через закон сохранения энергии. Например, в эндотермической реакции теплота Q , поглощенная системой из окружающей среды идет на повышение ее внутренней энергии и на совершение работы A

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

здесь U – внутренняя энергия поступательного (именно это движение молекул определяет теплоту, и, следовательно, температуру системы), вращательного и колебательного движения составляющих систему молекул, атомов, ядер и электронов. Другими словами, это *внутренний запас энергии* системы без учета ее потенциальной и кинетической составляющей. (Как известно из физики, полная энергия системы складывается из трех составляющих: внутренней, потенциальной и кинетической).

Выражение (2.1) называют **первым законом термодинамики**. Перепишем его в более удобной для химика форме, учтя то обстоятельство, что при протекании большинства химических реакций давление в системе практически не меняется, $p = const$, и тогда работа

определится только через изменение объема системы при ее переходе из первоначального состояния 1, соответствующего реагентам, в конечное состояние 2, соответствующее продуктам реакции:

$$A = p \Delta V = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1$$

Подставим это в выражение (2.1), обозначив теплоту, поглощенную системой при постоянном давлении как Q_p и помня, что $\Delta U = U_2 - U_1$:

$$Q = Q_p = (U_2 - U_1) + (pV_2 - pV_1);$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Функцию

$$H = U + pV \quad (2.2)$$

назвали **энтальпией**. С учетом этой функции последнее выражение переписывается в следующем виде:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.3)$$

Это простое выражение показывает, что *при постоянных температуре и давлении теплота реакции (или, что то же самое, тепловой эффект реакции) равна изменению энтальпии*. Таким образом, зная энтальпии продуктов реакции и исходных реагентов, мы можем вычислить тепловой эффект, а по нему – судить об энергетике процесса:

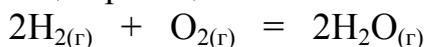
$$\Delta H = \Delta H_{\text{прод}} - \Delta H_{\text{реаг}} \quad (2.4)$$

Если расчет дает $\Delta H < 0$ (не путать со знаком теплового эффекта , Q_p , который принимается противоположным знаком ΔH , то есть, $\Delta H = - Q_p$), то мы имеем *экзотермическую* реакцию. Положительная ΔH (или, что то же самое, отрицательная величина теплового эффекта Q_p) характеризует *эндотермическую* реакцию. Обратите внимание на тот факт, что при расчете по этой формуле и ей подобным мы будем использовать не абсолютные, а относительные значения энтальпии продуктов и реагентов. Это вызвано трудностью определения абсолютной внутренней энергии системы, связанной с энтальпией выражением (2.2).

Запись (2.4) является следствием закона Гесса (Герман Иванович Гесс, 1802 – 1850, работал в Петербургской академии наук, свой закон открыл в 1840 году). Сам же закон звучит следующим образом:

Изменение энтальпии любой химической реакции не зависит от промежуточных стадий образования продуктов, если вид и состояние как исходных реагентов, так и продуктов реакции неизменны. Под видом и состоянием здесь имеют в виду внешние условия и фазовое состояние вещества: твердое (т, или к – кристаллическое), газообразное (г), жидкое (ж).

Закон позволяет ввести понятие **теплоты образования вещества** как *тепловой эффект реакции при образовании 1 моля его из простых веществ*. Вот как можно выразить теплоту образования паров воды, которое протекает по следующей реакции:



По формуле (2.3) запишем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H = 2\Delta H(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 2\Delta H(\text{H}_{2(\text{г})}) - \Delta H(\text{O}_{2(\text{г})});$$

откуда

$$\Delta H(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = \frac{2\Delta H(\text{H}_{2(\text{г})}) + \Delta H(\text{O}_{2(\text{г})}) + \Delta H}{2}$$

Теплота образования вещества имеет размерность *Дж/моль*. Отметим, что при решении задач такого типа необходимо учитывать, во-первых, количество молей участвующих в реакции веществ. В нашем случае 2 моля водорода реагируют с 1 молем кислорода, образуя 2 моля паров воды. Во-вторых, договорились, что *теплота образования любого простого вещества равна нулю*. Тогда последнее выражение упростится:

$$\Delta H(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = \frac{\Delta H}{2}$$

Поскольку энтальпия зависит от температуры и давления, то теплоты образования сложных веществ вычисляют для стандартных условий (не путать с нормальными условиями!). Обычно за стандартные условия принимают температуру $T = 298 \text{ K}$ и давление $p = 101300 \text{ Па}$. Такие стандартные теплоты образования обозначаются как ΔH_{298}^0 (или просто ΔH^0) и размещаются в справочных таблицах (например, это таблица 5 в сборнике задач и упражнений по общей химии Н.Л.Глинки, или табл.1 Приложения данного пособия).

Распишем формулу (2.4) более подробно, введя туда стандартные теплоты образования участвующих в реакции веществ. Здесь величина энтальпии реакции ΔH^0 имеет размерность *Дж*:

$$\Delta H^0 = \sum_1^l (n_i \Delta H_i^0)_{\text{прод}} - \sum_1^m (n_i \Delta H_i^0)_{\text{реак}} \quad (2.5)$$

где n_i – количество молей каждого из продуктов реакции и каждого из исходных реагентов;

ΔH_i^0 – стандартные теплоты (энтальпии) образования для продуктов и реагентов, *кДж/моль*, обычно они берутся из справочников.

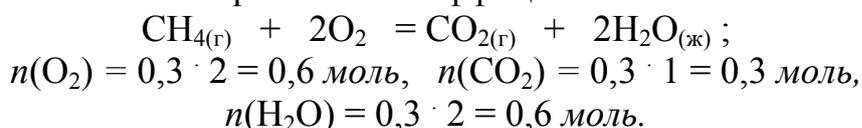
При расчете удельного теплового эффекта реакции тепловой эффект, рассчитанный по уравнению (2.5) делят на число молей $n_{\text{цел}}$ целевого компонента – одного из веществ, участвующих в реакции, на который ведут расчет. Размерность удельного теплового эффекта реакции – *кДж/моль* целевого компонента:

$$\Delta H^0 = \frac{1}{n_{\text{цел}}} \left[\sum_1^l (n_i \Delta H_i^0)_{\text{прод}} - \sum_1^m (n_i \Delta H_i^0)_{\text{реак}} \right] \quad (2.6)$$

Заканчивая обсуждение тепловых эффектов, отметим, что они присущи не только химическим реакциям, но и таким физическим процессам как растворение, кристаллизация, переход вещества из одного фазового состояния в другое и т.п.

Задача 2.1. Сжигают 0,3 моль метана в кислороде. Определить тепловой и удельный тепловой эффекты реакции в расчете на 1 моль метана.

Решение. Для расчета теплового эффекта воспользуемся выражением (2.5), а количества веществ вычислим по протекающей химической реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:



$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= n(\text{CO}_2) \cdot \Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - n(\text{CH}_4) \cdot \Delta H^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) - \\ &- n(\text{O}_2) \cdot \Delta H^0(\text{O}_2) = 0,3 \cdot (-393,5) + 0,6 \cdot (-285,8) - 0,3 \cdot (-74,8) - 0 = \\ &= -267,1 \text{ кДж} < 0, \end{aligned}$$

т.е. реакция горения метана *экзотермическая* – идет с выделением тепла. Кстати, экзотермичность характерна для всех реакций горения.

Удельный тепловой эффект рассчитаем по формуле (2.6)

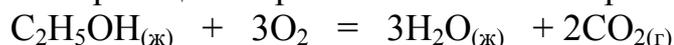
$$\Delta H^0 = \Delta H^0 / n_{\text{цел}} = 267,1 / 0,3 = -890 \text{ кДж/моль метана},$$

где $n_{\text{цел}} = n(\text{CH}_4) = 0,3 \text{ моль}$.

Задача 2.2. Вычислить тепловой эффект реакции сжигания жидкого этилового спирта, если его мольная теплота парообразования равна

$$\Delta H^0_{\text{пар}} = +42,36 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Запишем реакцию горения этилового спирта:



Постановка задачи подразумевает, что при расчете количеств участвующих в реакции веществ нужно использовать стехиометрические коэффициенты. Поэтому снова воспользуемся формулой (2.5)

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + n(\text{CO}_2) \cdot \Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) - \\ &- n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) - 0 \end{aligned}$$

В табл.1 Приложения отсутствуют данные по теплоте образования жидкого этанола, но известна теплота образования его в парообразном состоянии. Для поиска неизвестной величины запишем выражение (2.5), отражающее в данном случае энергетику перехода этанола из жидкого в парообразное состояние:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}; \quad \Delta H^0_{\text{пар}} = 42,36 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}) - \Delta H^0_{\text{пар}} = -235,31 - 42,36 =$$

$$= -277,7 \text{ кДж/моль}$$

Для получения окончательного ответа подставим найденную величину в предыдущее выражение:

$$\Delta H^0 = 3 \cdot (-285,84) + 2 \cdot (-393,51) - (-277,7) = -1367 \text{ кДж} < 0, \\ \text{реакция экзотермическая.}$$

Задача 2.3. В избытке воды при растворении безводного карбоната натрия выделяется 25,1 кДж/моль теплоты, а при растворении кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглощается 66,9 кДж/моль. Вычислить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли, или, что то же самое, теплоту гидратации Na_2CO_3 , $\Delta H^0_{\text{гидр}}$, кДж/моль.

Решение. Искомая теплота образования, или теплота гидратации, определится разностью между теплотой образования кристаллогидрата и теплотой образования безводной соли:

$$\Delta H^0_{\text{гидр}} = \Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

величины которых найдем, записав схематически уравнения растворения безводного карбоната натрия и его кристаллогидрата в воде:

- 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{раствор Na}_2\text{CO}_3$; $\Delta H^0_1 = -25,1 \text{ кДж/моль}$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{раствор Na}_2\text{CO}_3$; $\Delta H^0_2 = +66,9 \text{ кДж/моль}$

С помощью формулы (2.5) выразим отсюда, соответственно, теплоту образования безводной соли и кристаллогидрата:

$$\Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \Delta H^0(\text{раствор Na}_2\text{CO}_3) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_1; \\ \Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \Delta H^0(\text{раствор Na}_2\text{CO}_3) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_2$$

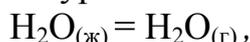
Для получения расчетной формулы вычтем первое выражение из второго и сократим одинаковые члены:

$$\Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -\Delta H^0_2 - (-\Delta H^0_1) = \\ = -66,9 - (-25,1) = -41,8 \text{ кДж/моль}$$

Итак, мы получили $\Delta H^0_{\text{гидр}} = -41,8 \text{ кДж/моль}$, то есть образование кристаллогидрата из безводной соли происходит с выделением теплоты.

Задача 2.4. Зная теплоты образования воды и водяного пара (см.табл.1), вычислить теплоту испарения воды.

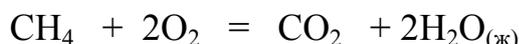
Решение. Запишем уравнение превращения воды в пар:



и затем найдем теплоту испарения по выражению (2.5):

$\Delta H^0_{\text{исп}} = \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль}$, то есть, чтобы перевести в пар один моль воды необходимо затратить 44 кДж теплоты.

Задача 2.5. Найти массу метана, при полном сгорании которой по реакции



выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 20° до 30°. Теплоемкость воды $c(\text{H}_2\text{O}) = 4190 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$.

Решение. Требуемое количество теплоты для нагревания, равное теплоте реакции, найдем по известной из физики формуле:

$$Q = m(H_2O) \cdot c(H_2O)(t_2 - t_1) = 0,1 \cdot 4190 \cdot (30 - 20) = 4,19 \text{ кДж}$$

Поскольку реакция горения метана экзотермическая, то

$$\Delta H = -Q = -4,19 \text{ кДж}$$

Судя по уравнению реакции, для сжигания n молей метана требуется $2n$ молей O_2 . При этом образуется n молей CO_2 и $2n$ молей жидкой воды. Принимая $\Delta H = \Delta H^0$, воспользуемся выражением (2.5), из которого найдем требуемое для сжигания число молей метана:

$$\Delta H^0 = n \Delta H^0(CO_{2(r)}) + 2n \Delta H^0(H_2O_{(ж)}) - n(CH_4) \cdot \Delta H^0(CH_{4(r)}) - 2n(O_2) \cdot H^0(O_2) = -n \cdot 393,5 - 2n \cdot 285,8 + n \cdot 74,8 - 0 = -890,3 n;$$

откуда
$$n = \frac{\Delta H^0}{-890,3} = \frac{-4,19}{-890,3} = 0,00471 \text{ моль}$$

Теплоты образования веществ брались из табл.1 Приложения. Пересчитаем полученное количество метана на его массу:

$$m(CH_4) = n(CH_4) \cdot M(CH_4) = 0,00471 \cdot 16 = 0,075 \text{ г}$$

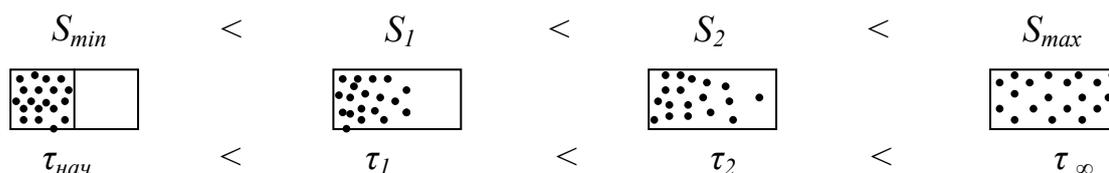
Итак, оперируя понятием **энтальпия**, мы можем оценить энергетику химической реакции: поглощается или выделяется теплота и в какой реакции этот процесс интенсивнее.

Обсудим теперь вторую часть вопроса: будут ли реагировать взятые реагенты с образованием указанных продуктов и при каких условиях? Для этого необходимо ввести еще один параметр, который называется **энтропия**. Рассмотрим его подробнее.

2.2. Энтропия

Если энтальпия отражает энергетическое состояние системы, то энтропия характеризует степень ее *неупорядоченности*. И чем больше перемешана, беспорядочна система, чем меньше в ней организованных структур, тем больше ее энтропия.

Для наглядности рассмотрим следующий пример. Пусть у нас имеется емкость, разделенная пополам перегородкой. Левая половина емкости заполнена газом, а правая пуста. Выясним, как будет изменяться энтропия газа S в емкости после удаления перегородки:



В начальный момент времени $\tau_{нач}$ все молекулы газа находятся только в левой части емкости за перегородкой, существует строгая

организация в системе: слева от перегородки газ, справа – пустота. Это соответствует минимальному значению энтропии газа в емкости S_{min}

После удаления перегородки молекулы стремятся разбежаться по всему объему емкости и уйти от прежнего порядка. С течением времени их концентрация выравнивается, а энтропия системы нарастает. Наконец, через достаточно длительный промежуток времени τ_{∞} концентрация газа в емкости становится однородной, а энтропия достигает своего максимального значения S_{max} .

Анализ этого примера приводит к важному выводу. Система, находясь в свободном состоянии, стремится увеличить беспорядок внутри себя, доводя его до максимального в состоянии равновесия. Другими словами, стремясь к равновесию, система увеличивает свою энтропию до максимального значения. Так звучит одна из формулировок **второго закона термодинамики**.

Для качественной оценки величины энтропии отметим некоторые ее особенности.

1. Энтропия газов больше энтропии жидкостей, а та, в свою очередь, больше энтропии твердых тел: $S_g > S_{ж} > S_k$. Почему?

В газах молекулы распределены полностью беспорядочно, а в жидкостях существует определенный порядок в виде структуры, организованной хотя бы за счет водородных связей. Еще более высокая организация существует в твердом теле, например, в виде правильно расположенных кристаллических решеток. Чем больше упорядочена структура твердого вещества, чем ближе она к кристаллической, тем меньше его энтропия. Например, энтропия алмаза, самого совершенного кристалла в природе, очень мала и составляет всего $S^0_{алмаз} = 2,4$ Дж/моль·К, а энтропия для газа гораздо выше и тем больше, чем сложнее молекула. Сравним ее для метана и пропана:

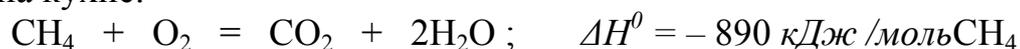
$$S^0(CH_4) = 186,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} < S^0(C_3H_8) = 269,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

2. Энтропия увеличивается с ростом скорости движения частиц. Это происходит при нагревании, испарении, плавлении, при увеличении объема газовой системы.

3. Всякое разрушение увеличивает энтропию, поэтому она нарастает при ослаблении или разрыве химических связей между атомами.

4. Энтропия больше у того вещества, которое содержит более тяжелые атомы или имеет в молекуле большее число атомов.

Подчеркнем еще раз, что любой самопроизвольный процесс сопровождается нарастанием энтропии. Но на ход этого процесса влияет окружающая среда. Рассмотрим это на примере горения метана в горелке плиты на кухне:



Мы уже знаем, что эта реакция экзотермическая. Выделяющаяся теплота передается от химической системы к окружающей среде (кухня со всеми ее предметами, включая воздух) и нагревает ее, увеличивая энтропию. Рассчитаем ее изменение, исходя из предположения, что энергия, приобретаемая окружающей средой равна энергии, теряемой химической системой. Для этого нужно поделить величину теплового эффекта реакции, взятого с обратным знаком, на абсолютную температуру среды:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta H / T,$$

и тогда результирующее изменение энтропии $\Delta S_{\text{рез}}$ процесса горения или любой другой реакции будет складываться из двух составляющих: изменения энтропии химической системы ΔS и изменения энтропии окружающей среды $\Delta S_{\text{окр}}$:

$$\Delta S_{\text{рез}} = \Delta S + \Delta S_{\text{окр}}$$

Поскольку в самопроизвольном процессе энтропия всегда нарастает, то последнее выражение позволяет сформулировать важное правило: *если $\Delta S_{\text{рез}} > 0$, то процесс (реакция) протекает самопроизвольно.* В отечественной литературе вместо результирующей энтропии чаще оперируют изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса, $G = -S_{\text{рез}} \cdot T$, выражение для которого легко получается комбинированием двух последних формул:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{рез}} &= \Delta S + \Delta S_{\text{окр}} = \Delta S - \Delta H / T; \\ -\Delta S_{\text{рез}} \cdot T &= \Delta H - T \cdot \Delta S; \\ \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \end{aligned}$$

Судя по последнему выражению, энергию Гиббса можно характеризовать как термодинамическую функцию, равную тепловому эффекту реакции за вычетом связанной энергии. По изменению потенциала G в ходе реакции можно также судить о ее направлении. *Если энергия Гиббса в ходе реакции уменьшается, то есть $\Delta G < 0$, то процесс протекает самопроизвольно.*

Обычно последнее выражение записывают для стандартных условий, так как здесь каждая величина зависит от температуры:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.7)$$

Стандартные значения энергии Гиббса, энтропии, так же, как и энтальпии, можно найти в справочных таблицах (табл.1 Приложения настоящего пособия).

Задача 2.6 Используя стандартные значения теплот образования и энтропий (табл. 1 Приложения), вычислить энергию Гиббса для реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$

Решение. Ответ находится по выражению (2.7). Для этого определим тепловой эффект реакции по формуле (2.5):

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) + \Delta H^0(\text{H}_{2(\text{г})}) - \Delta H^0(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) =$$

$= -393,5 + 0 - (-110,5) - (-285,8) = +2,8 \text{ кДж}$ – реакция эндотермическая.

Формула для поиска изменения энтропии в ходе реакции имеет структуру, аналогичную энтальпийной – из суммы энтропий продуктов вычитают сумму энтропий реагентов:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) + \Delta S^0(\text{H}_{2(\text{г})}) - \Delta S^0(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta S^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 213,6 + 130,6 - 197,9 - 69,9 = 76,4 \text{ Дж/К} = 0,0764 \text{ кДж/К}$$

Окончательно имеем

$$\Delta G^0 = +2,8 - 298 \cdot 0,0764 = -19,9 \text{ кДж}$$

Задача 2.7. В каком направлении в стандартных условиях протекает реакция $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$?

Решение. В табл.1 Приложения имеются данные по энергии Гиббса образования указанных в реакции веществ, поэтому мы можем их использовать в расчете непосредственно. Как и для энтальпии, изменение энергии Гиббса в реакции равно сумме энергий образования продуктов за вычетом суммы их в реагентах, а для простого вещества $\Delta G^0 = 0$. Запишем это для случая прямой реакции:

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G^0(\text{CO}) + 2 \Delta G^0(\text{H}_2) - \Delta G^0(\text{CH}_4) - \Delta G^0(\text{CO}_2) = 2 \cdot (-137,3) + 2 \cdot 0 - (-50,8) - (-394,4) = +170,6 \text{ кДж} > 0$$

Получено положительное изменение энергии Гиббса. Это говорит о том, что протекание реакции в прямом направлении при стандартных условиях (298 K и 101300 Па \approx 1атм) невозможно. Значит, реакция протекает в обратном направлении – справа налево.

Задача 2.8. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H^0 = +96,6 \text{ кДж}$

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии в реакции $\Delta S^0 = 0,139 \text{ кДж/К}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Для ответа на первый вопрос вычислим ΔG^0 реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 96,6 - 298 \cdot 0,139 = 55,3 \text{ кДж} > 0$$

То есть, эта реакция при стандартных условиях неосуществима, наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления (коррозия) железа. При ответе на второй вопрос вычислим минимальную температуру, при которой возможно восстановление. Этому соответствует $\Delta G = 0$. Предположим, что изменение и энтальпии, и энтропии реакции не зависит от температуры, то есть, $\Delta H = \Delta H^0$ и $\Delta S = \Delta S^0$, тогда мы можем использовать выражение (2 – 7):

$$T = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{\Delta S^0} = \frac{96,6 - 0}{0,139} = 696 \text{ K, или } 423^\circ \text{C}$$

Следовательно, при 696 K начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Заканчивая рассмотрение настоящего раздела, отметим для себя еще раз, что энергетику химической реакции определяют через энтальпию, а для оценки направления течения реакции необходимо дополнительно привлекать понятие энтропии. Все это отражает *статику* химического процесса и более глубоко изучается в специальном разделе химии, называемом химической термодинамикой.

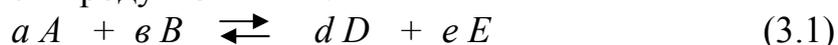
Далее мы познакомимся с *кинетикой* химического процесса, то есть, посмотрим, как быстро протекают химические превращения и от чего это зависит.

3. Глава III. КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кинетика любого процесса, будь то физический или химический, подразумевает изменение исследуемого параметра во времени. В химии под скоростью химической реакции понимают *изменение концентрации интересующего компонента в единицу времени*. Скорость реакции может быть различной. Она варьируется от медленной скорости ржавления железа, которая может идти годами, до мгновенной скорости взрыва.

Скорость реакции довольно просто объяснить с помощью теории столкновений: *реакции происходят при столкновении частиц реагентов при условии, что они обладают необходимой энергией*. Понятно, что эти столкновения будут происходить тем чаще, чем больше реагирующих частиц в единице объема, то есть, чем выше их концентрация. Помимо концентрации на частоту столкновений и энергию частиц сильно влияют температура, катализаторы и сама природа реагирующих веществ. Обсудим влияние этих факторов на скорость реакции и начнем с концентрации, как наиболее важного параметра.

Рассмотрим в общем виде реакцию, где исходные вещества A и B реагируют с образованием продуктов D и E :



В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, значит, уменьшается скорость образования продуктов, что математически можно записать следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{dC}{d\tau}; \quad (3.2)$$

здесь \bar{v} – скорость прямой реакции, она несет знак «минус», указывая на свое уменьшение с течением процесса;
 C_2 и C_1 – концентрация (обычно молярная) исходного вещества, например, A в конце и в начале реакции;
 τ_2 и τ_1 – соответственно, время конца и начала реакции.

Накопление продуктов реакции провоцирует *нарастание* обратной скорости реакции, поэтому значение ее будет положительным. Запишем это математически для продукта, например, D :

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = +\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = +\frac{dC}{d\tau} \quad (3.3)$$

Однако не каждое столкновение частиц вызывает химическую реакцию. Прореагируют только те частицы, которые достаточно активны для того, чтобы преодолеть своеобразный энергетический барьер, называемый *энтальпией активации* $\Delta H_{акт.}$ Эту дополнительную энергию реагенты получают при нагревании, облучении и т.п. *Энтальпия, или, что то же самое, энергия активации* E_a характеризует минимальную энергию,

необходимую для разрушения химических связей в исходных реагентах. Схематически это можно выразить следующим графиком:

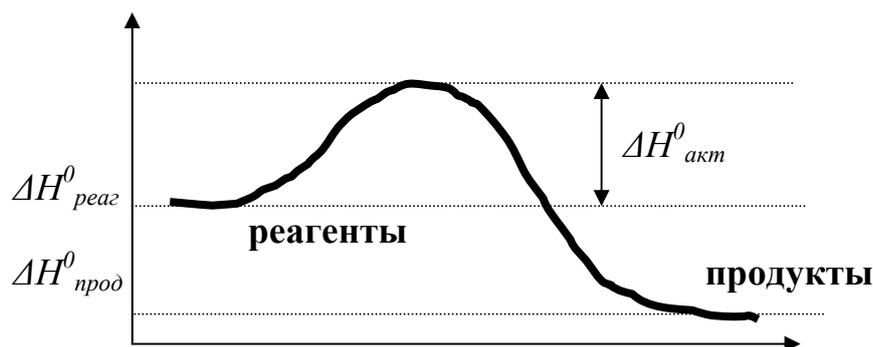


График показывает, что для того, чтобы произошла реакция, реагенты должны иметь энергию ($\Delta H^0_{\text{реаг}} + \Delta H^0_{\text{акт}}$). Отметим заодно, что на графике представлено экзотермическое течение реакции, поскольку $\Delta H^0_{\text{прод}} < \Delta H^0_{\text{реаг}}$. Энергию активации определяют для стандартных условий и заносят в справочные материалы.

Чем выше температура, тем больше доля активных частиц, которая может вступать в химическую реакцию, тем интенсивнее реакция протекает. Например, при обычной температуре метан не окисляется воздухом, а при повышенной сгорает со взрывом.

3.1. Закон действующих масс

Определяющее действие концентрации и температуры на скорость химической реакции выражается **законом действующих масс**. Этот эмпирический закон говорит о том, что *скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции*. (Оговоримся сразу, что этот закон приемлем только для *простых* реакций, где вещества не вступают в промежуточные реакции ни с растворителем, ни с катализатором). Запишем с его помощью выражение для прямой скорости в уравнении (3.1):

$$\bar{v} = k C_A^a C_B^b \quad (3.4)$$

Входящая сюда величина k называется **константой скорости реакции**. Она зависит от природы реагентов и от температуры, связь между которыми дается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp\{-\Delta H_{\text{акт}} / RT\}, \quad (3.5)$$

где A – константа, зависящая от природы вещества.

Обычно повышение температуры на 10^0 увеличивает скорость реакции в 2 – 4 раза. Эта закономерность представляется математически в виде эмпирического правила Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{\tau_2 - \tau_1}{10}}, \quad (3.6)$$

где $\gamma = 2 - 4$, температурный коэффициент реакции.

Там, где нельзя использовать закон действующих масс, записывают кинетическое уравнение обобщенной реакции. Например, пусть реакция (3.1) будет обобщенной, а не простой, тогда скорость реакции запишется в несколько измененном виде:

$$\bar{v} = k C_A^{f_1} C_B^{f_2}; \quad (3.7)$$

где f_1, f_2 – коэффициенты, которые находят из опыта, они могут быть целыми, дробными, нулевыми и даже отрицательными.

Сумму всех коэффициентов, входящих в выражение (3.4) или (3.7) называют **общим порядком реакции f** , или просто **порядком реакции**. В общем случае это запишется следующим образом:

$$f = \sum f_i \quad \text{или} \quad f = a + b + \dots \quad (3.8)$$

где f_i показывает порядок реакции по i -тому компоненту.

Простые реакции имеют нулевой, первый или второй порядок. **Нулевой порядок**, $f = 0$, встречается в гетерогенных системах, когда разлагаются *твердые* тела. Примером может служить разложение известняка:



Считается, что концентрация твердого тела в реакции постоянна, поэтому, судя по выражению (3.4), скорость реакции разложения твердого тела *постоянна* и не зависит от времени:

$$v = k C^l(\text{CaCO}_3) = \text{const},$$

поскольку $k = \text{const}$ и $C^l(\text{CaCO}_3) = \text{const}$.

Первый порядок тоже характеризует реакцию разложения, но в *гомогенной* среде. Проиллюстрируем это разложением пероксида водорода:



Запишем скорость разложения по выражению (3.7):

$$v = k C^l(\text{H}_2\text{O}_2),$$

откуда видно, что она *прямо пропорциональна* концентрации пероксида. А как меняется эта концентрация во времени? Для этого определим ту же скорость через выражение (3.2)

$$v = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O}_2)}{d\tau}$$

Скомбинируем два последних выражения, опустив для упрощения записи название вещества, получим:

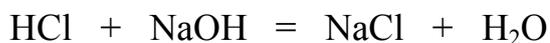
$$-\frac{dC}{d\tau} = kC$$

Интегрирование этого выражения дает

$$\ln C = -k\tau, \quad (3.11)$$

то есть, при первом порядке реакции концентрация, равно как и скорость разложения, уменьшаются во времени по логарифмическому закону.

Второй порядок реакции наблюдается при протекании бинарных реакций, например, при взаимодействии соляной кислоты и гидроксида натрия:



Проверим порядок этой реакции, записав скорость через закон действующих масс:

$$v = k C^1(\text{HCl})C^1(\text{NaOH}) = k C^2,$$

здесь действительно $f = 1 + 1 = 2$.

Запишем ту же скорость через выражение (3.2) и подставим ее в предыдущее выражение:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2$$

Проинтегрируем его:
$$\frac{1}{C} = -k\tau \quad (3.12)$$

Из полученного выражения видно, что при протекании реакции по второму порядку концентрация уменьшается обратно пропорционально времени.

Знание порядка реакции дает возможность конкретизировать кинетическое уравнение (3.7) для данного химического процесса (часто довольно сложного) и затем использовать его в инженерных расчетах промышленных установок.

Кроме порядка реакции существует понятие **молекулярность реакции**, которое несет в себе конкретный физический смысл: *молекулярность показывает число одновременно сталкивающихся частиц, которые вызывают реакцию*. По этому признаку реакции делят на *мономолекулярные* (это – реакции разложения типа рассмотренного нами распада пероксида водорода), *бимолекулярные* – одновременно сталкиваются две молекулы реагентов, как это мы рассмотрели на примере взаимодействия HCl и NaOH, и *тримолекулярные*, которые встречаются очень редко, поскольку вероятность тройного столкновения очень мала. Примером тримолекулярной реакции является превращение оксида азота в диоксид:



Для простых реакций молекулярность, как и порядок, определяют по стехиометрическим коэффициентам исходных реагентов.

3.2. Равновесие химических реакций

Равновесие присуще *обратимым* химическим реакциям, где превращения протекают в двух противоположных направлениях: реагенты с уменьшающейся скоростью превращаются в продукты (прямая реакция), а продукты с увеличивающейся скоростью вновь разлагаются на реагенты

(обратная реакция). Классическим примером может служить реакция синтеза аммиака:



По истечении определенного времени при неизменных внешних условиях (обычно это давление и температура) скорости прямой и обратной реакции становятся *равными* друг другу: $\bar{v} = \bar{v}$, то есть, скорости образования и разложения продукта становятся одинаковыми и его накопления не происходит, а концентрации всех веществ, участвующих в реакции, становятся *неизменными*. Наступает так называемое **подвижное**, или **динамическое равновесие**. Кроме постоянства концентраций оно характеризуется **константой равновесия**, K_p , которую мы получим, записав значения прямой и обратной скоростей в условиях равновесия через закон действующих масс. Для вывода возьмем обратимую реакцию, записанную для общего случая уравнением (3.1):

$$\bar{v} = \bar{k}[A]^a [B]^b; \quad \bar{v} = \bar{k}[D]^d [E]^e$$

Здесь в квадратных скобках записаны *равновесные молярные концентрации, моль/л*.

Разделим полученные выражения одно на другое:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{\bar{k}[A]^a [B]^b}{\bar{k}[D]^d [E]^e} = 1,$$

откуда

$$K_p = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (3.14)$$

Итак, мы получили формулу для расчета константы равновесия обратимой реакции, из которой видно, что, с одной стороны, она равна отношению констант прямой и обратной реакций, а с другой – отношению концентраций продуктов к исходным реагентам в соответствующих степенях. Чем больше константа равновесия, тем больше реакция сдвинута вправо в сторону образования продуктов.

А почему равновесие называется подвижным? Дело в том, что его можно сдвинуть вправо или влево, меняя внешние условия. На вопрос, куда сдвинется равновесие при изменении внешних условий, дает ответ **принцип Ле Шателье**: *если в системе, находившейся в равновесии, изменились внешние условия (например, давление, температура или концентрация), то ее равновесие тоже сдвинется в сторону ослабления воздействия этих условий*.

Рассмотрим в качестве примера реакцию получения аммиака (3.13) в замкнутом объеме. Пусть система находится в равновесном состоянии. Нарушим его несколькими способами и проследим, куда при этом сдвинется новое равновесие.

1. *Повысили давление*. Система пытается ослабить, то есть, уменьшить это повышение. Для этого у нее есть всего два пути: либо

сдвинуть реакцию вправо в сторону увеличения концентрации продуктов, либо наоборот – влево. Какой сдвиг приведет к уменьшению давления в системе? Анализ уравнения реакции показывает, что из 4 молей исходных реагентов (водород и азот) получается 2 моля продукта (аммиак), или, что то же самое, из 4 объемов реагентов получается 2 объема продукта, поскольку количество вещества по закону Клапейрона - Менделеева пропорционально его объему при данных условиях. Образование продукта идет с уменьшением объема смеси. В замкнутом объеме это приводит к уменьшению давления. Отсюда вывод: чтобы уменьшить давление, равновесие реакции сдвинется *вправо* – в сторону образования NH_3 .

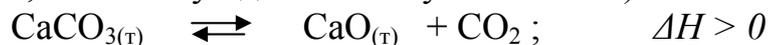
2. *Повысили концентрацию водорода.* Для ее уменьшения активизируется прямая реакция превращения избытка водорода в аммиак: равновесие реакции сдвинется *вправо*.

3. *Уменьшили концентрацию аммиака.* Восстановление концентрации продукта произойдет при более интенсивном взаимодействии исходных реагентов – равновесие реакции сдвинется *вправо*.

4. *Увеличили температуру смеси.* Известно, что исследуемая реакция экзотермична ($\Delta H = - 46,2 \text{ кДж /моль NH}_3$) – образование продуктов идет с повышением температуры. Следовательно, обратная реакция – эндотермична, поэтому, с целью поглощения излишков тепла равновесие сдвинется *влево*.

А как влияет изменение условий на константу равновесия? Изменение концентрации или давления может изменить состав равновесной смеси, но константа равновесия остается *неизменной*. Изменение же температуры влияет на K_p через константы скорости прямой и обратной реакций.

Отметим, что принцип Ле Шателье применяют для анализа *газовых* систем. Если в системе имеются твердые или жидкие реагенты, то их не учитывают. Приведем для примера аналогичный анализ эндотермической реакции разложения твердого известняка на твердый оксид и углекислый газ (реакция обратима, поскольку идет в замкнутом объеме):

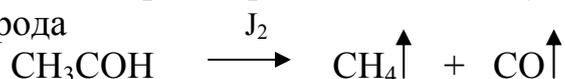


Принимая во внимание только газообразный CO_2 , мы констатируем, что повышение давления сдвигает равновесие влево, изменение количества известняка, также, как и количества образующегося оксида, не влияет на положение равновесия, а уменьшение концентрации CO_2 в системе, равно как и увеличение температуры, сдвигает равновесие вправо.

3.3. О катализаторах

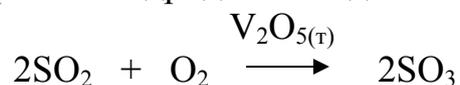
Катализаторы – это *ускорители* химических реакций, они помогают системе быстрее достичь своего равновесия, не оказывая на это равновесие никакого влияния. При этом катализаторы не расходуются в химической реакции. Другое их интересное свойство – специфичность. Они годятся для проведения только определенной реакции. Особенно это касается биологических катализаторов – ферментов, представляющих собой сложные белки. Имеющаяся в крови каталаза активно расщепляет пероксид водорода, который, попадая на ранку, бурно шипит и дезинфицирует ее выделяющимся атомарным кислородом.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В первом случае катализатор находится в той же фазе, что и реагирующие вещества: добавление йода в водный раствор ацетальдегида ускоряет его распад на метан и оксид углерода



Примером гомогенного катализа могут служить также ферментно-каталитические реакции, протекающие в водном растворе клеток нашего организма.

В гетерогенном катализе катализатор представляет собой, как правило, твердое вещество, а реагенты находятся в газообразном или жидком виде. Типичная иллюстрация гетерогенного катализа, используемого в промышленности для получения серной кислоты – это окисление диоксида серы в ангидрид на ванадиевом катализаторе:



Для получения наибольшей поверхности контакта, катализаторы делают в виде гранул или сеток. Иногда их наносят на другую твердую поверхность. Так устроен каталитический конвертор в выхлопной трубе автомобиля, который дожигает СО в СО₂. Гетерогенные катализаторы можно «отравить» примесями, которые необратимо адсорбируются и дезактивируют их. По этой причине бензин, содержащий свинец, нельзя использовать в автомобилях, оборудованных каталитическими конверторами. По такой же схеме действуют яды в организме, блокируя определенные ферменты.

Как работает катализатор? Мы уже знаем, что для образования продуктов сначала необходимо разорвать в реагентах старые связи. Это требует затрат энергии. *Роль катализатора – понижение энергии активации реакции путем образования промежуточных продуктов.* Эту мысль иллюстрирует следующий график:



Заканчивая обсуждение главы, сделаем основной вывод. Чем больше концентрация исходных реагентов и меньше энтальпийный барьер, тем выше скорость химической реакции, в пределе достигая взрыва.

Закрепим полученную в этой главе информацию решением нескольких типичных задач.

Задача 3.1. Замкнутый объем находящейся в равновесии газовой смеси



сжали в три раза. В какую сторону начнет сдвигаться равновесие и во сколько раз изменятся скорости прямой и обратной реакций сразу после сжатия?

Решение. Сжатие равносильно повышению давления. Поскольку образование продукта ведет к уменьшению объема смеси, то равновесие будет сдвигаться *вправо*. Расчет скорости прямой и обратной реакций проведем по закону действующих масс (3.4) для случая до и сразу после сжатия смеси.

$$\text{До сжатия: } \bar{v} = \bar{v}'; \quad \bar{v} = \bar{k} [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]; \quad \bar{v}' = \bar{k}' [\text{SO}_3]^2$$

Сразу после сжатия система стала неравновесной, $\bar{v} \neq \bar{v}'$, а концентрации веществ увеличились в три раза: $C_M(\text{SO}_2) = 3[\text{SO}_2]$; $C_M(\text{O}_2) = 3[\text{O}_2]$; $C_M(\text{SO}_3) = 3[\text{SO}_3]$. Скорости реакций соответственно запишутся:

$$\bar{v}^1 = \bar{k} C_M(\text{SO}_2)^2 C_M(\text{O}_2) = \bar{k} 3^2 [\text{SO}_2]^2 3[\text{O}_2] = 27\bar{k} [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2];$$

$$\bar{v}'^1 = \bar{k}' C_M(\text{SO}_3)^2 = \bar{k}' 3^2 [\text{SO}_3]^2 = 9\bar{k}' [\text{SO}_3]^2$$

Отношения соответствующих скоростей до и после сжатия будут равны:

$$\text{прямой реакции} \quad \bar{v}^1 / \bar{v} = \frac{27\bar{k}[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{\bar{k}[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 27;$$

$$\text{обратной реакции} \quad \bar{v}'^1 / \bar{v}' = \frac{9\bar{k}'[\text{SO}_3]^2}{\bar{k}'[\text{SO}_3]^2} = 9$$

Таким образом, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а скорость обратной – всего лишь в 9 раз. Расчет подтверждает сдвиг равновесия *вправо*.

Задача 3.2. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от $T = 290\text{K}$ до $T^1 = 300\text{K}$ скорость ее увеличилась в 2 раза?

Решение. Запишем отношение скорости при разных температурах через закон действующих масс (3.4). Поскольку реакция одна и та же, то концентрации сократятся, и соотношение примет следующий вид:

$$\frac{v^1}{v} = \frac{k^1}{k} = 2$$

Распишем входящие сюда константы скорости через уравнение Аррениуса (3.5):

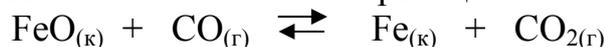
$$\frac{k^1}{k} = \frac{A \exp(-E_a / RT^1)}{A \exp(-E_a / RT)} = \exp\left\{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T}\right)\right\} = 2,$$

откуда
$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^1}\right) = \ln 2$$

Окончательно получаем:

$$E_a = R \ln 2 / \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^1}\right) = 8,314 \cdot 0,693 / \left(\frac{1}{290} - \frac{1}{300}\right) = 50,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Задача 2.3. Железо восстанавливают по реакции



константа равновесия которой $K_p = 0,5$. Найти концентрации веществ при равновесии, если в начале реакции они составляли: $C_M^{нач}(\text{CO}) = 0,05 \text{ моль/л}$ и $C_M^{нач}(\text{CO}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$.

Решение. Мы приняли, что равновесные условия анализируются только для газовой фазы, поэтому участие в реакции твердых веществ $\text{FeO}_{(к)}$ и $\text{Fe}_{(к)}$ не учитываем. Тогда равновесную концентрацию исходного вещества, оксида углерода, можно выразить как концентрацию его в начале реакции за вычетом концентрации прореагировавшего:

$$[\text{CO}] = C_M^{нач}(\text{CO}) - C_M(\text{CO})$$

Аналогично запишется равновесная концентрация и для продукта, диоксида углерода, но как сумма его в начале реакции и прореагировавшего:

$$[\text{CO}_2] = C_M^{нач}(\text{CO}_2) + C_M(\text{CO}_2)$$

По уравнению реакции количество израсходованного CO равно количеству образовавшегося CO_2 , то есть, $C_M(\text{CO}) = C_M(\text{CO}_2)$. Это равенство дает возможность объединить два последних соотношения:

$$C_M^{нач}(\text{CO}) - [\text{CO}] = [\text{CO}_2] - C_M^{нач}(\text{CO}_2)$$

В полученном уравнении неизвестны две равновесные концентрации. Для сокращения числа неизвестных определим константу равновесия через выражение (3.14):

$$K_p = \frac{[CO_2]}{[CO]} = 0,5,$$

откуда можно выразить, к примеру, концентрацию диоксида через концентрацию оксида

$$[CO_2] = 0,5[CO]$$

и подставить это в объединенное соотношение:

$$C_M^{нач}(CO) - [CO] = 0,5[CO] - C_M^{нач}(CO_2)$$

Подстановка численных данных в два последних соотношения позволяет получить ответ по задаче:

$$[CO] = \frac{C_M^{нач}(CO_2) + C_M^{нач}(CO)}{1,5} = \frac{0,01 + 0,05}{1,5} = 0,04 \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[CO_2] = 0,5[CO] = 0,5 \cdot 0,04 = 0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Задача 3.4. Константа равновесия гомогенной системы



при 850^0 равна 1. Вычислить концентрации всех веществ при равновесии, если в начале реакции известны исходные концентрации $C_M^{нач}(CO) = 3$ моль/л и $C_M^{нач}(H_2O) = 2$ моль/л, а продукты еще не образовались.

Решение. Как и в предыдущей задаче, свяжем равновесные концентрации с начальными и количеством прореагировавших или образовавшихся веществ:

$$\begin{aligned} [CO] &= C_M^{нач}(CO) - C_M(CO) \\ [H_2O] &= C_M^{нач}(H_2O) - C_M(H_2O) \\ [CO_2] &= C_M^{нач}(CO_2) + C_M(CO_2) = 0 + C_M(CO_2) = C_M(CO_2) \\ [H_2] &= C_M^{нач}(H_2) + C_M(H_2) = 0 + C_M(H_2) = C_M(H_2) \end{aligned}$$

Эта система из четырех уравнений содержит восемь неизвестных. Сократим их число, поскольку, судя по уравнению реакции

$$C_M(CO) = C_M(H_2O) = C_M(CO_2) = C_M(H_2)$$

Выразим далее в системе все текущие концентрации, к примеру, через $C_M(CO)$:

$$\begin{aligned} [CO] &= C_M^{нач}(CO) - C_M(CO) \\ [H_2O] &= C_M^{нач}(H_2O) - C_M(CO) \\ [CO_2] &= C_M(CO); \\ [H_2] &= C_M(CO) \end{aligned} \quad (3.15)$$

и запишем через полученные значения константу равновесия реакции:

$$K_p = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{C_M(CO) \cdot C_M(CO)}{(C_M^{нач}(CO) - C_M(CO))(C_M^{нач}(H_2O) - C_M(CO))} = 1,$$

откуда

$$\begin{aligned} C_M(CO)^2 &= C_M^{нач}(CO) \cdot C_M^{нач}(H_2O) - C_M^{нач}(CO) \cdot C_M(CO) - \\ &\quad - C_M(CO) \cdot C_M^{нач}(H_2O) + C_M(CO)^2, \end{aligned}$$

или, после перегруппировки и упрощений:

$$C_M(\text{CO}) = \frac{C_M^{\text{нач}}(\text{CO}) \cdot C_M^{\text{нач}}(\text{H}_2\text{O})}{C_M^{\text{нач}}(\text{CO}) + C_M^{\text{нач}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3 \cdot 2}{3 + 2} = 1,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Для получения окончательного ответа по задаче подставим найденное значение $C_M(\text{CO})$ в уравнения (3 – 15):

$$[\text{CO}] = C^{\text{нач}}(\text{CO}) - C(\text{CO}) = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = C^{\text{нач}}(\text{H}_2\text{O}) - C(\text{CO}) = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = C(\text{CO}) = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = C(\text{CO}) = 1,2 \text{ моль/л}$$

Задача 3.5. В реакции $3A + B \rightleftharpoons 2C + D$ известны равновесные концентрации веществ: $[A] = 0,03 \text{ моль/л}$, $[B] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[C] = 0,008 \text{ моль/л}$. Каковы исходные концентрации веществ A и B до образования продуктов реакции?

Решение. Как и в предыдущей задаче, запишем для обоих исходных реагентов соотношения между начальными, равновесными и текущими концентрациями:

$$C_M^{\text{нач}}(A) = [A] + C_M(A);$$

$$C_M^{\text{нач}}(B) = [B] + C_M(B);$$

замечаем, что по уравнению реакции на образование 2 моль продукта C требуется 3 моль реагента A и 1 моль реагента B , тогда в наших условиях до достижения равновесного состояния прореагировало исходных веществ соответственно:

$$C_M(A) = \frac{3}{2} C_M(C) = \frac{3}{2} [C] = \frac{3}{2} \cdot 0,008 = 0,012 \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$C_M(B) = \frac{1}{2} [C] = \frac{1}{2} \cdot 0,008 = 0,004 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Подставим найденные значения в предыдущие выражения и получим окончательно:

$$C_M^{\text{нач}}(A) = [A] + C_M(A) = 0,03 + 0,012 = 0,042 \text{ моль/л},$$

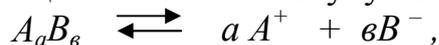
$$C_M^{\text{нач}}(B) = [B] + C_M(B) = 0,01 + 0,004 = 0,014 \text{ моль/л}.$$

В предыдущей главе мы отвечали на вопрос, возможно ли в принципе протекание рассматриваемой реакции. В настоящей главе нас уже интересовало, как быстро протекает реакция, от чего это зависит и что влияет на условия химического равновесия. Более основательно эти закономерности изучаются в специальном разделе химии, который называется «Химическая кинетика». А мы перейдем к следующей теме курса, в которой рассматривается поведение растворов электролитов.

4. Глава IV. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – это вещества, которые в растворах или расплавах распадаются на ионы и поэтому проводят электрический ток. Мы рассмотрим только водные растворы электролитов.

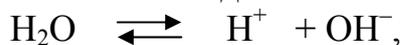
Распад электролитов на ионы называется **электролитической диссоциацией**. Это – обратимый процесс, наряду с диссоциацией возможна обратная ассоциация ионов в молекулу по следующей схеме:



здесь слева направо протекает диссоциация, а справа налево – ассоциация молекулы. Чем сильнее протекает диссоциация, тем более сильным считается электролит. Например, кристаллы поваренной соли NaCl при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы:

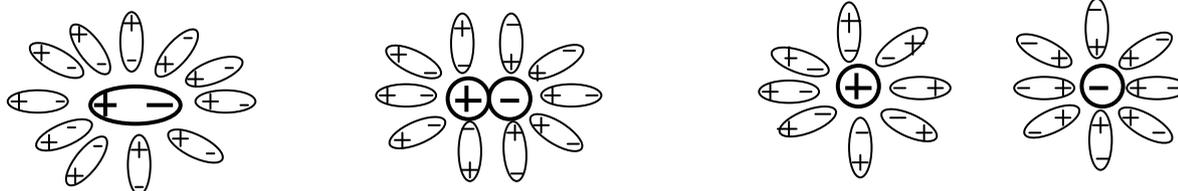


это – сильный электролит. А обычная вода лишь частично диссоциирует на ионы:



это – слабый электролит. Если же растворить в воде сахар, то он распадётся не на ионы, а на молекулы, поэтому он является типичным неэлектролитом.

В воде легче всего диссоциируют вещества с ионной связью, (то есть, вещества, состоящие из ионов – типа NaCl) . Это можно объяснить следующей схемой. Полярные молекулы воды (они изображены в виде эллиптических диполей) атакуют полярную молекулу вещества, «растаскивая» ее на ионы:



В результате растворения ионы окружаются молекулами воды – гидратируются, изолируясь таким образом друг от друга. Поэтому в полярных растворителях типа воды хорошо растворяются, распадаясь на ионы, тоже полярные вещества, такие как соли, кислоты, основания и т.п.

Уместно отметить, что в неполярных растворителях хорошо растворяются неполярные вещества: в химчистке жировые пятна на одежде выводят тетрахлоридом углерода. Существует общее правило – подобное растворяется в подобном.

В одном и том же растворителе разные вещества растворяются неодинаково, что определяется *степенью диссоциации*, которая показывает отношение распавшихся на ионы молекул N^1 к общему их количеству N в растворяемом веществе:

$$\alpha = \frac{N^1}{N}, \quad (4.1)$$

или, что то же самое, для единицы объема

$$\alpha = \frac{C_M}{C_M^{нач}} \quad (4.1a)$$

Как правило, степень диссоциации увеличивается при уменьшении концентрации раствора и увеличении его температуры. Условно считается, что для сильных электролитов $\alpha \geq 30\%$, к ним относятся водные растворы почти всех минеральных солей и кислот, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Слабые электролиты характеризуются $\alpha \leq 3\%$, сюда относятся почти все органические кислоты, например, CH_3COOH , некоторые минеральные кислоты: H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3BO_3 ; NH_4OH , гидроксиды, не указанные выше и, наконец, сама вода.

В общем случае при растворении электролита устанавливается динамическое равновесие между нераспавшимися молекулами и образовавшимися ионами. Если электролит распадается на два иона, один катион, Kat , и один анион, An , то это можно представить следующей схемой:



Записанное уравнение диссоциации характеризуется константой равновесия, называемой в данном случае *константой диссоциации*, которая вычисляется обычным способом:

$$K_{дис} = \frac{[Kat][An]}{[KatAn]}$$

Введем в эту формулу вместо равновесных концентраций начальную концентрацию электролита $C_M^{нач}$ и его степень диссоциации α . Тогда в соответствии с уравнением диссоциации равновесные концентрации выразятся следующим образом:

$$\begin{aligned} [Kat] &= [An] = C_M = \alpha C_M^{нач}; \\ [KatAn] &= C_M^{нач} - \alpha C_M^{нач} = C_M^{нач} (1 - \alpha), \end{aligned}$$

откуда

$$K_{дис} = \frac{\alpha C_M^{нач} \cdot \alpha C_M^{нач}}{C_M^{нач} (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_M^{нач}}{1 - \alpha} \quad (4.2)$$

Мы получили математическую запись **закона разбавления Оствальда**, выведенного им в 1888 г. и который гласит: *Степень диссоциации электролита растет при разбавлении.*

(Вильгельм Фридрих Оствальд, немец по происхождению, родился в Риге в 1853 году. С 1881 г. – профессор Рижского политехнического училища, а с 1887 – заведующий кафедрой физической химии Лейпцигского университета. В 1909 г. получил Нобелевскую премию за работы в области каталитического получения аммиака, Был последним из

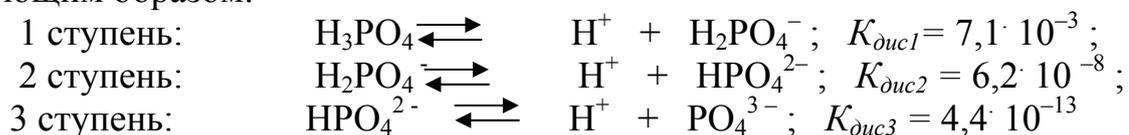
крупных ученых–современников, признавших появившуюся в то время квантово-механическую теорию строения атома. Умер в 1932 г.)

Более наглядно этот закон иллюстрируется на примере *слабых* электролитов, для которых можно принять $\alpha \ll 1$, тогда знаменатель в формуле (4.2) вырождается в единицу. Новый, упрощенный вариант формулы, переписанный относительно степени диссоциации, будет иметь следующий вид:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_M}}, \quad (4.2a)$$

откуда явно видно, что α нарастает с уменьшением концентрации электролита.

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований диссоциация протекает *многоступенчато* и наиболее полно – по первой ступени. Например, ортофосфорная кислота диссоциирует в воде следующим образом:



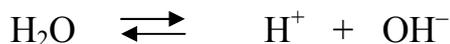
Здесь самая большая константа диссоциации соответствует первой ступени. Это значит, что кислота, в основном, разлагается на катионы водорода H^+ и кислотный остаток H_2PO_4^- (заметим, к слову, что в водном растворе H^+ существует только в гидратированном виде – как минимум, H_3O^+ , но для простоты записи мы будем продолжать писать H^+). Константы следующих ступеней диссоциации последовательно уменьшаются. Такая закономерность проявляется при любой многоступенчатой диссоциации. Отметим также, что константа полной диссоциации представляет собой произведение констант всех ступеней. В нашем примере это запишется следующим образом:

$$K_{\text{дис}} = K_{\text{дис}1} \cdot K_{\text{дис}2} \cdot K_{\text{дис}3}, \quad (4.3)$$

что легко выводится по закону действующих масс.

4.1. Вода как слабый электролит

Она в ничтожной степени диссоциирует на ионы по следующей реакции:



В самом деле, при 25⁰ равновесные концентрации ионов

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, а при увеличении температуры до 90⁰ возрастают всего лишь на порядок: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-6}$ моль/л.

Запишем константу диссоциации для воды:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ввиду незначительности степени диссоциации можно принять $[\text{H}_2\text{O}] \approx C_M^{\text{нач}}(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ и ввести такое важное понятие, как **ионное произведение воды**, K_w :

$$K_w = K_{\text{дис}} \cdot C_M^{\text{нач}}(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (4.4)$$

Эта величина *неизменна* при данной температуре. Для 25⁰ она равна

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

Опираясь на ионное произведение воды, введем такие важные для химика понятия как *нейтральная, кислая и щелочная среда*.

Нейтральная среда характеризуется равенством концентрации ионов водорода и гидроксидов в растворе: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Как мы уже знаем, для обычных условий, то есть, при 25⁰ эти концентрации составляют

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

В **кислой** среде концентрация ионов водорода *превышает* количество гидроксил-ионов

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-],$$

а для обычных условий это конкретизируется следующим образом:

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Данный случай наблюдается при добавлении в воду кислоты, которая приносит с собой дополнительные катионы водорода. Растворим, например такое количество соляной кислоты, чтобы ее концентрация стала 10^{-5} моль/л. Эта кислота – сильный электролит и при растворении полностью распадается на ионы:



концентрация ионов водорода в растворе окажется равной

$$[\text{H}^+] = C_M^{\text{нач}}(\text{HCl}) = 10^{-5} \text{ моль/л} > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

А как изменится при этом концентрация гидроксил-ионов? Воспользуемся для этого выражением (4.4), подставив туда $K_w = 10^{-14}$ моль²/л²:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л} < 10^{-7} \text{ моль/л},$$

то есть, в кислой среде концентрация ионов гидроксидов понижена.

В **щелочной** среде наблюдается обратная картина: количество катионов водорода *меньше* количества ионов гидроксидов

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-],$$

что соответствует при 25⁰:

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Это происходит при растворении в воде щелочи, привносящей с собой дополнительное количество ионов гидроксидов. Например, в 0,05М растворе NaOH будет находиться 0,05М катионов водорода и, в соответствии с выражением (4.4), $10^{-14} / 0,05 = 2 \cdot 10^{-13}$ моль/л катионов водорода.

На практике для оценки реакции среды удобнее пользоваться не самой концентрацией, а брать ее отрицательный десятичный логарифм, который для случая водорода называется **водородный показатель** и записывается следующим образом:

$$pH = -\lg[\text{H}^+] \quad (4.5)$$

Иногда по аналогии с pH пользуются **гидроксильным показателем**:

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] \quad (4.6)$$

Нетрудно видеть, что при логарифмировании выражения (4.4) получается следующее соотношение:

$$pH + pOH = 14 \quad (3.7)$$

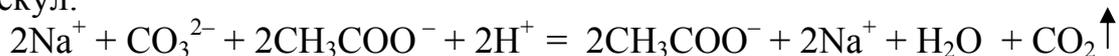
Итак, нейтральная среда имеет $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$ и в щелочной $pH > 7$.

4.2. Реакции в растворах электролитов

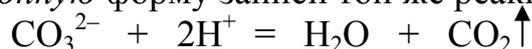
Они называются *ионными*, поскольку взаимодействия осуществляются между ионами. Эти реакции протекают с большой скоростью. Рассмотрим пример ионной необратимой обменной реакции, протекающей в растворе:



Эта реакция записана в *молекулярной* форме, но большинство участвующих в реакции веществ находятся в растворе в виде ионов. Поэтому запишем ее в *ионной* форме, помня о том, что вода – слабодиссоциирующее соединение и существует преимущественно в виде молекул:



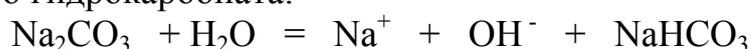
Если сократить одноименные ионы по обе стороны уравнения, то мы получим *сокращенную ионную* форму записи той же реакции:



4.3. Гидролиз солей

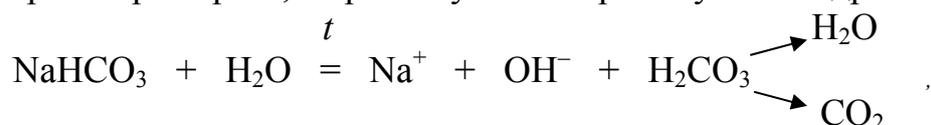
Взаимодействие растворителя с растворенным веществом называется сольволизом, а если растворителем служит вода, то это взаимодействие называют гидролизом. Гидролизуются могут многие вещества: карбиды, углеводы, белки, жиры. Мы поговорим только о гидролизе солей. Сразу уточним, что гидролизу подвергаются только те соли, которые образованы при участии, как минимум, либо слабой кислоты, либо слабого основания. Это – условие необратимости гидролиза. Отсюда возникают три случая гидролиза:

1) Соль образована слабой кислотой, но сильным основанием. Рассмотрим как пример гидролиз карбоната натрия с образованием слабо диссоциирующего гидрокарбоната:



Характерной особенностью этого случая гидролиза является то, что, во-первых, в продуктах реакции появляются ионы гидроксила, которые придают среде щелочную реакцию. Во-вторых, если соль образована слабой многоосновной кислотой, то в результате гидролиза образуется кислая соль.

Если этот раствор нагреть, то реализуется вторая ступень гидролиза:



где образующаяся угольная кислота распадается на углекислый газ и воду. Следует отметить, что любой гидролиз идет с поглощением тепла. Поэтому подогрев раствора всегда усиливает его, что мы и наблюдаем в приведенном примере.

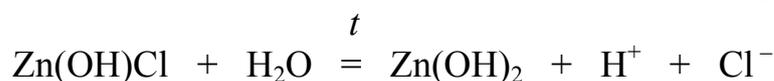
2) Соль образована слабым основанием, но сильной кислотой. Рассмотрим гидролиз нитрата аммония:



и хлорида цинка, который сначала дает гидроксо соль:

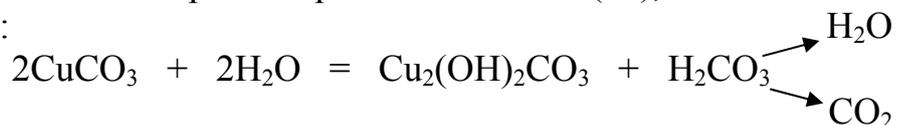


а затем при нагревании способен гидролизаться по второй ступени:



В этом случае гидролиз всегда дает кислую реакцию раствора, а если соль образована многокислотным основанием, то и основную соль.

3) Соль образована и слабым основанием, и слабой кислотой. Примечателен гидролиз карбоната меди, который вызывает в естественных условиях либо образование патины на медных скульптурах, либо создает месторождения дигидрокарбоната меди (11), иначе называемого малахитом:



Здесь $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образовавший карбонат меди, более слабый электролит, чем даже его партнер по образованию карбоната – слабая угольная кислота. Поэтому в продукте получилась *основная* соль при почти нейтральной реакции среды.

При изучении гидролиза, по аналогии со степенью и константой диссоциации пользуются понятиями **степень гидролиза** и **константа гидролиза**. *Степень гидролиза определяет количество гидролизированных молекул к общему их числу:*

$$\alpha_{\text{гидр}} = C_{\text{гидр}} / C$$

Конкретизируем выражение константы гидролиза применительно к рассмотренным выше случаям гидролиза. Как и константа диссоциации, она высчитывается по закону действующих масс.

1) Выведем константу гидролиза для уже упомянутой реакции гидролиза гидрокарбоната натрия, записав сначала выражение для константы диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Примем здесь концентрацию воды неизменной, $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$, а концентрацию гидроксидов заменим по известному соотношению (4.3): $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$. После подстановки получим:

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{Na}^+]K_w[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}^+][\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

где $K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ – константа диссоциации угольной кислоты.

Обобщенное выражение константы гидролиза для этого случая примет следующий вид:

$$K_{\text{гидр}} = K_w / K_{\text{к-ты}}, \quad (4.8)$$

где $K_{\text{к-ты}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Таким образом, для определения константы гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, достаточно ионное произведение воды разделить на константу диссоциации кислоты.

2) Для вывода формулы константы гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты запишем константу диссоциации для рассмотренной реакции гидролиза нитрата аммония:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{NO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Снова примем $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$ и сделаем подстановку $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$. После преобразований и упрощений получим:

$$K_{гидр} = K_{дис} [H_2O] = \frac{[NH_4OH]K_w[NO_3^-]}{[NH_4^+][NO_3^-][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{дис}(NH_4OH)},$$

где $K_{дис}(NH_4OH) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$ – константа диссоциации NH_4OH .

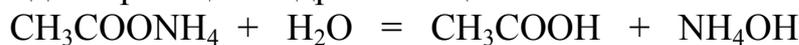
Обобщенное выражение константы для этого случая:

$$K_{гидр} = K_w / K_{осн}, \quad (4.9)$$

где $K_{осн}$ – константа диссоциации слабого основания.

Формула (4.9) показывает, что для определения константы гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, необходимо ионное произведение воды поделить на константу диссоциации основания.

3) Для простоты рассуждений выведем формулу для константы гидролиза применительно к соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, исходя из реакции гидролиза ацетата аммония:



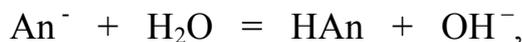
$$K_{дис} = \frac{[CH_3COOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+][H_2O]}$$

Помножим полученное выражение на $\frac{K_w}{[H^+][OH^-]}$ и сделаем, как и прежде, перегруппировку с целью выделения констант диссоциации кислоты и щелочи. После чего окончательно получим для последнего, третьего случая:

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{осн} \cdot K_{к-ты}}, \quad (4.10)$$

то есть, для вычисления константы гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, необходимо знать их константы диссоциации.

В конце этого параграфа покажем связь между степенью гидролиза и константой гидролиза на примере соли сильного основания и слабой кислоты. Уравнение диссоциации запишем в общей краткой ионной форме:



и запишем для него выражение константы гидролиза:

$$K_{гидр} = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]}$$

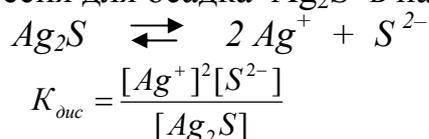
Допустим, что начальная концентрация соли $C_M^{нач}$, а степень ее гидролиза $\alpha_{гидр}$. Тогда равновесные концентрации определяются следующим образом: $[HAn] = [OH^-] = \alpha_{гидр} \cdot C_M^{нач}$; $[An^-] = C_M^{нач} - \alpha_{гидр} \cdot C_M^{нач} = C_M^{нач}(1 - \alpha_{гидр})$. Подставим их в предыдущее выражение, упростим его и перепишем относительно степени гидролиза:

$$\alpha_{гидр} = \sqrt{K_{гидр} / C_M^{нач}} \quad (4.11)$$

по своей форме полученное выражение напоминает закон разбавления Оствальда и отражает ту же самую суть: *при разбавлении степень гидролиза соли увеличивается.*

4.4. Произведение растворимости

О нем говорят при обсуждении *плохо растворимых* электролитов. Запишем уравнение равновесия для осадка Ag_2S в насыщенном растворе:



Ввиду малой растворимости сульфида серебра примем $[\text{Ag}_2\text{S}] \approx \text{const}$ и тогда, по аналогии с K_w , мы можем записать:

$$PP = K_{\text{дис}} \cdot [\text{Ag}_2\text{S}] = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

Это и есть произведение растворимости малорастворимого электролита в *насыщенном* растворе при *данной* температуре. В общем виде, если вещество распадается на a катионов и b анионов выражение приобретает вид:

$$PP = [\text{Kat}]^a [\text{An}]^b \quad (4.12)$$

PP – величина табличная. Чем менее растворимо вещество, тем меньшим произведением растворимости оно обладает. С увеличением температуры PP обычно возрастает.

Часто на практике возникает вопрос: будет или нет выпадать осадок из раствора при данных условиях. Для этого полезно знать следующее правило: *если произведение концентраций ионов меньше произведения растворимости изучаемого электролита, то осадок не образуется*. Другими словами, равновесие сдвинется в сторону *растворения* осадка. Анализ такой ситуации бывает необходим при смешении растворов.

Пример. Образуется ли осадок, если при смешении растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S образовалось $1 \cdot 10^{-3}$ моль /л катионов Mg^{2+} и $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль /л анионов S^{2-} ?

Нас интересует выпадение осадка MgS . Вычислим сначала произведение концентраций интересующих нас ионов:

$$C_M(\text{Mg}^{2+}) \cdot C_M(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7};$$

а произведение растворимости этой соли (см. табл. 3 Приложения) $PP(\text{MgS}) = 2 \cdot 10^{-15}$, то есть, меньше. Отсюда вывод: осадок образуется.

Рассмотрим еще несколько типичных задач по содержанию рассмотренной главы.

Задача 4.1. Во сколько раз изменится концентрация гидроксил-ионов в $0,1M$ растворе NH_4OH при добавлении к нему NH_4Cl до концентрации 1 моль /л?

Решение. Сначала определим концентрацию ионов гидроксила в растворе NH_4OH до прибавления хлорида аммония. Уравнение диссоциации гидроксида:



из которого видно, что концентрация распавшихся молекул основания равна количеству образовавшихся OH^- – ионов: $[\text{OH}^-] = C_M(\text{NH}_4\text{OH})$, а $C_M(\text{NH}_4\text{OH}) \approx C_M^{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH})$, поскольку NH_4OH – слабый электролит. Выразим $[\text{OH}^-]$ через степень диссоциации α , формула (4 – 1¹), с учетом принятого допущения:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_M^{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH})$$

Степень диссоциации гидроксида аммония вычислим по формуле (4.2а), взяв $K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ из табл. 2 Приложения:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) / C_M^{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-2}$$

Тогда первоначальная концентрация гидроксида:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_M^{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрацию OH^- – иона после добавления хлорида аммония будем определять, исходя из выражения константы диссоциации для уравнения диссоциации гидроксида аммония (4 – 13):

$$K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

откуда
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4.14)$$

Хлорид аммония – это сильный электролит, в растворе он диссоциирует практически полностью. При добавлении его в раствор NH_4OH увеличивается концентрация NH_4^+ – ионов. Если первоначально она составляла, судя по уравнению диссоциации

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

то при добавлении $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 1 \text{ моль /л}$ она станет равной $1 + 1,33 \cdot 10^{-3} \approx 1 \text{ моль /л}$. Равновесную концентрацию гидроксида аммония вычислим, принимая степень диссоциации постоянной:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_M^{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH}) (1 - \alpha) = 0,1 (1 - 1,33 \cdot 10^{-2}) \approx 0,1 \text{ моль /л}$$

Считая константу диссоциации неизменной, подставим найденные значения концентраций в выражение (4.14), получим:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль /л}$$

Таким образом, добавление хлорида аммония *понижило* концентрацию OH^- – ионов в растворе в $1,33 \cdot 10^{-3} / 1,8 \cdot 10^{-6} = 750$ раз.

Задача 4.2. Вычислить концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1М растворе H_2S , если известны ступенчатые константы диссоциации сероводорода: $K_{\text{дис}1} = 6 \cdot 10^{-8}$ и $K_{\text{дис}2} = 1 \cdot 10^{-14}$.

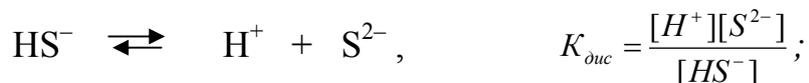
Решение. Запишем уравнение реакции и константу диссоциации для первой степени диссоциации сероводорода:



Поскольку здесь $[H^+] = [HS^-]$, а $[H_2S] \approx C_M^{нач} (H_2S)$, то подстановка их в выражение для константы дает:

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{K_{дис1} \cdot [H_2S]} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Запишем вторую ступень диссоциации:



откуда видно, что $[H^+] = [S^{2-}]$, а $[HS^-]$ можно принять неизменной, то есть, $7,7 \cdot 10^{-5}$ моль /л. Тогда подстановка их в последнее выражение для константы дает:

$$[H^+] = [S^{2-}] = \sqrt{K_{дис2} \cdot [HS^-]} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \cdot 7,7 \cdot 10^{-5}} = 8,77 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л}$$

Итак, с учетом обеих ступеней диссоциации концентрация катионов $[H^+] = 7,7 \cdot 10^{-5} + 8,77 \cdot 10^{-10} \approx 7,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; концентрация анионов $[HS^-] = 7,7 \cdot 10^{-5}$ моль /л и концентрация анионов $[S^{2-}] = 8,77 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Задача 4.3. Чему равен pH 0,003н раствора HCl?

Решение. Поскольку для одноосновной кислоты нормальность и молярность совпадают, а соляная кислота как сильный электролит полностью распадается на ионы, продуцируя из одной молекулы один катион водорода, то справедливо следующее равенство:

$$[H^+] = C_M^{нач} (HCl) = C_n^{нач} (HCl) = 0,003 \text{ моль / л.}$$

Прямая подстановка в формулу (4.5) дает:

$$pH = -lg[H^+] = -lg 0,003 = 2,52$$

Задача 4.4. Чему равны концентрации H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 4,87?

Решение. Потенцирование формулы (4.5) дает:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,87} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л,}$$

$$[OH^-] = K_w / [H^+] = 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-5} = 7,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Задача 4.5. Определить pH 0,18 M раствора уксусной кислоты.

Решение. Для этого необходимо знать концентрацию водорода. Ее мы вычислим, предварительно рассчитав степень диссоциации кислоты по закону разбавления Оствальда для слабых электролитов, формула (4.2а):

$$\alpha = \sqrt{K_{дис} / C_M^{нач}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,18} = 10^{-2},$$

где $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (табл.2 Приложения)

$$[H^+] = \alpha \cdot C_M^{нач} = 10^{-2} \cdot 0,18 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Подставив найденную концентрацию водорода в формулу (4.5), получаем ответ:

$$pH = -lg [H^+] = -lg 1,8 \cdot 10^{-3} = 1,74$$

Задача 4.6. Вычислить растворимость йодида свинца при 25⁰

Решение. Ее определяют через произведение растворимости. Для этого запишем сначала уравнение диссоциации соли:



из которого видно, что растворимость соли $P(\text{PbJ}_2) = [\text{PbJ}_2] = [\text{Pb}^+]$, а $[\text{J}^-] = 2[\text{Pb}^+]$. Выразим теперь произведение растворимости PbJ_2 по формуле (4.12):

$$PP(\text{PbJ}_2) = [\text{Pb}^+][\text{J}^-]^2 = [\text{Pb}^+](2[\text{Pb}^+])^2 = 4[\text{Pb}^+]^3,$$

откуда получаем ответ по задаче:

$$P(\text{PbJ}_2) = [\text{PbJ}_2] = \sqrt[3]{PP(\text{PbJ}_2)/4} = \sqrt[3]{8,0 \cdot 10^{-9}/4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

где $PP(\text{PbJ}_2) = 8,0 \cdot 10^{-9}$ – взято из табл. 3 Приложения.

Задача 4.7. Во сколько раз растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 в 0,1M растворе оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (это – соли двухосновной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) меньше, чем в воде? Оксалат аммония диссоциирует полностью.

Решение. Сначала рассчитаем растворимость оксалата кальция в воде, который диссоциирует по уравнению:



откуда видно, что, по аналогии с предыдущей задачей:

$$\begin{aligned} P(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= [\text{CaC}_2\text{O}_4] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ PP(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = P^2(\text{CaC}_2\text{O}_4), \end{aligned}$$

или

$$P(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{PP(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В растворе диссоциация оксалата кальция даст другую концентрацию ионов кальция и оксалата, пусть $[\text{Ca}^{2+}]^1$ и $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^1$, но где по-прежнему соблюдается равенство:

$$P^1(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{CaC}_2\text{O}_4]^1 = [\text{Ca}^{2+}]^1 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^1$$

Однако, для оксалат – ионов необходимо учесть их дополнительную концентрацию, возникающую за счет полной диссоциации оксалата аммония по уравнению:



откуда $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{доп}} = C_M((\text{NH}_4^+)_2\text{C}_2\text{O}_4)$, и общая концентрация оксалата в растворе будет равна:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^1 + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{доп}} = [\text{Ca}^{2+}]^1 + C_M((\text{NH}_4^+)_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}]^1 + 0,1$$

Поскольку оксалат кальция малорастворимое соединение, то можно с уверенностью принять $[\text{Ca}^{2+}] \ll 0,1 \text{ моль /л}$ (это допущение мы проверим впоследствии), и в результате последнее выражение упростится:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{общ}} = 0,1 \text{ моль /л}$$

Распишем теперь произведение растворимости оксалата кальция для условий раствора:

$$PP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}]^1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}^{2+}]^1 \cdot 0,1 = 0,1 P^1(\text{CaC}_2\text{O}_4),$$

откуда растворимость оксалата кальция в условиях раствора:

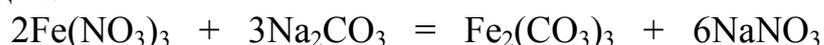
$$P^I(\text{CaC}_2\text{O}_4) = PP(\text{CaC}_2\text{O}_4) / 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-9} / 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Получена малая величина растворимости, что подтверждает справедливость принятого допущения. Итак, растворимость оксалата кальция в растворе по сравнению с водой уменьшится в

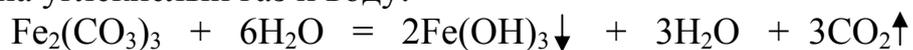
$$4,5 \cdot 10^{-5} / 2,0 \cdot 10^{-8} = 2250 \text{ раз}$$

Задача 4.8. Составить уравнение реакции, протекающей при смешении растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2CO_3 .

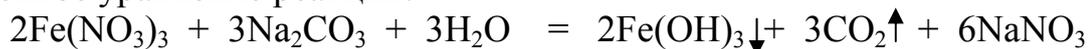
Решение. Предположим для простоты рассуждений, что соли в растворах не гидролизваны, тогда будет наблюдаться обыкновенная обменная реакция:



Образующийся карбонат железа – это соль слабого основания и слабой кислоты, которая, как мы знаем, гидролизуеться до основания и кислоты. В нашем случае получающаяся угольная кислота сразу распадается на углекислый газ и воду:



Сложение этих двух уравнений дает требуемое по задаче обобщенное уравнение реакции:



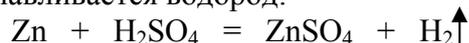
На этом мы заканчиваем обсуждение главы «Растворы электролитов» и переходим к следующей главе, где изучим отдельно протекание окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов.

5. Глава V. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

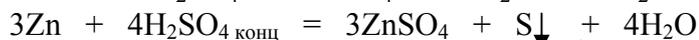
К окислительно-восстановительным относятся ионные реакции, в которых атомы меняют степень окисления. Здесь происходит переход электронов от одних атомов к другим. В зависимости от направления перехода различают атомы-окислители и атомы-восстановители.

Окислители – это атомы, которые в ходе реакции **забирают** к себе электроны. Поэтому их степень окисления в ходе реакции всегда **понижается**. К окислителям относятся, как правило, атомы с высокой степенью окисления. Это, например, марганец в таких веществах, как KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , хром в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 , азот и сера в концентрированных азотной и серной кислотах, а также кислород, озон, фтор и некоторые другие вещества.

Интересно проследить за окислительно-восстановительным взаимодействием между серной кислотой и металлом. Здесь на образование продуктов реакции влияют как сама концентрация кислоты, так и активность металла. Рассмотрим влияние повышения концентрации кислоты на окисление активного металла, т.е. металла, который в ряду активности расположен левее водорода. Пусть это будет цинк. В очень разбавленном растворе восстанавливается водород:



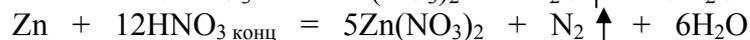
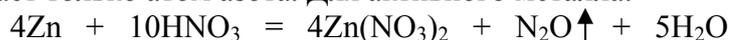
С повышением концентрации вместо водорода восстанавливается сера, причем, чем крепче кислота, тем меньшую степень окисления будет иметь сера в продукте:



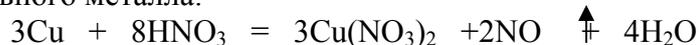
Неактивные металлы растворяются только в концентрированной кислоте с образованием в продукте преимущественно сернистого газа:



Похожим образом действует на металлы и азотная кислота, но здесь окислителем выступает только атом азота. Для активного металла:



и для неактивного металла:

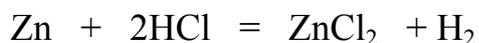


Восстановители – это атомы, которые в ходе реакции **отдают** свои электроны. Они имеют пониженную степень окисления, по мере протекания реакции степень окисления атомов-восстановителей **повышается**. Примером восстановителей могут служить широко используемые в промышленности углерод, водород, оксид углерода CO , металлы, аммиак NH_3 , а также анионы галогенов: F^- , Cl^- , Br^- , I^- и некоторые другие вещества.

Вспомним, что в таблице Менделеева окислительные свойства элементов в периоде нарастают при движении слева направо (например, в третьем периоде $\text{Na} < \text{P}$, $\text{S} < \text{Cl}$ – самый сильный в периоде окислитель), а в подгруппе – уменьшаются при движении сверху вниз (например, в

главной подгруппе первой группы $\text{Li} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{Fr}$ – самый слабый в подгруппе окислитель).

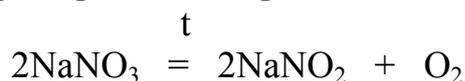
Проиллюстрируем происходящее в окислительно-восстановительной реакции на примере реакции замещения – взаимодействия металла и кислоты:



Здесь восстановителем является цинк – в ходе реакции он *повышает* свою степень окисления, окисляясь от 0 в свободном состоянии до +2 в соли. Окислителем служит водород, он восстанавливается, *понижая* свою степень окисления от +1 до 0. Происходит окисление цинка водородом и одновременно восстановление водорода цинком.

Различают 3 типа окислительных реакций. Самый распространенный тип – это **межмолекулярные реакции**. В них окислитель и восстановитель находятся в *разных* исходных веществах. К нему относится рассмотренный выше пример взаимодействия цинка с соляной кислотой.

Внутримолекулярные реакции характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются *разные* атомы, но одного и того же реагента. Например, при термическом разложении нитрата натрия



окислителем служит азот, который, уменьшая свою степень окисления от +5 до +3, восстанавливается до нитрита. Находящийся в той же молекуле кислород окисляется до свободного состояния, повышая степень окисления от –2 до 0.

Реакции диспропорционирования, или самоокисления – самовосстановления. Здесь один и тот же атом исходного реагента в одном продукте реакции увеличивает, а в другом – уменьшает свою степень окисления, являясь одновременно и окислителем, и восстановителем. Примером может служить гидролиз манганата натрия: его зеленый раствор превращается в бурый из-за образования коричневой взвеси осадка диоксида марганца в розовом растворе перманганата калия:



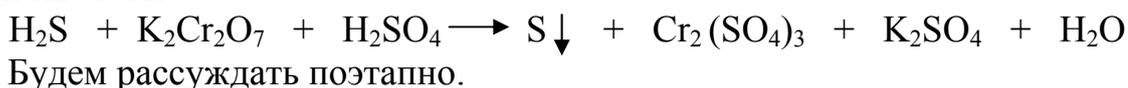
В этой реакции атом марганца в манганате является и окислителем, восстанавливая степень окисления от +6 до +4 в оксиде, и восстановителем, увеличивая степень окисления от той же величины +6 до +7 в перманганате.

Сложной проблемой при написании уравнений окислительно-восстановительных реакций является расстановка стехиометрических коэффициентов. Для ее решения существуют два вспомогательных метода: метод атомного электронного баланса, или просто метод электронного баланса, и метод ионного электронного баланса, или метод полуреакций. В обоих методах заложена идея *электронейтральности* системы: *количество электронов, отданное восстановителем, должно быть равно*

количеству электронов, принятых окислителем. Рассмотрим эти методы по порядку.

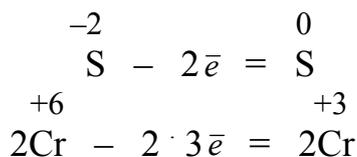
5.1. Метод электронного баланса

Рассмотрим как более типичную межмолекулярную реакцию и расставим в ней стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса. Пусть взаимодействует сероводород с дихроматом калия в среде серной кислоты:

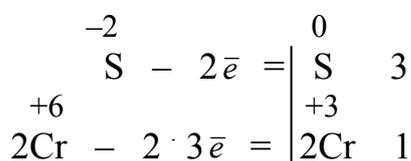


1.Находим сначала восстановитель и окислитель по изменению их степени окисления. Восстановитель – это сера, она повышает свою степень окисления от -2 до 0 , отдавая при этом два электрона. Окислитель – это хром, который понижает свою степень окисления от $+6$ до $+3$ и принимает три электрона.

2.Записываем для восстановителя и окислителя уравнения электронных переходов, учитывая то обстоятельство, что в исходном веществе, как и в продукте, находится один атом серы, а хрома, соответственно, два атома:



3.Таким образом, одна молекула исходного вещества, сероводорода, содержащая один атом серы, отдает два электрона, а одна молекула исходного вещества, дихромата калия, содержащая два атома хрома, должна принять шесть электронов. Тогда для обеспечения электронейтральности должны реагировать 3 молекулы сероводорода с 1 молекулой дихромата. В этом случае восстановитель отдает 6 электронов и те же 6 электронов принимает окислитель. Запишем найденные коэффициенты в схемы переходов через вертикальную черту:



Мы видим, что по своей величине найденные коэффициенты кратны количеству перешедших от партнера или к партнеру электронов. Итак, в уравнении нашей реакции перед молекулой сероводорода должен стоять стехиометрический коэффициент 3, а перед молекулой дихромата калия – коэффициент 1.

5. Далее производится обычное уравнивание: удобнее это сделать сначала по аниону SO_4^{2-} , а затем по воде. Окончательно уравнение с коэффициентами будет выглядеть следующим образом:



5.2. Метод полуреакций

Как мы увидим впоследствии, этот метод удобен при описании электрохимических процессов. Уравняем для примера межмолекулярную реакцию взаимодействия пирита с концентрированной азотной кислотой:



Здесь уравнения электронных переходов пишут не для атомов, а для *ионов*, причем уравнения *полуреакций*: отдельно для иона–восстановителя и отдельно для иона–окислителя.

Наши рассуждения включают следующие этапы.

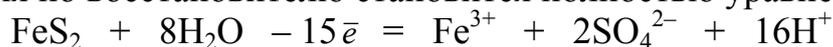
1. Составим полуреакцию по восстановителю (им в реакции является пирит) и уравняем ее:



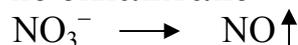
Как уравнивать кислород? Поскольку мы рассматриваем реакции, проходящие в водной среде, то, в зависимости от ситуации можно добавлять в полуреакцию либо H_2O , либо H^+ , либо OH^- . В данном случае для уравнивания количества кислорода удобно добавить в левую часть $8\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, в правую 16H^+ :



Посчитаем суммарный заряд ионов в левой и правой частях полуреакции. Левая часть не имеет ионов, т.е. равна нулю, правая часть: $+3 + 2(-2) + 16 = +15$. Таким образом, для соблюдения принципа электронейтральности в левой части надо вычесть 15 электронов, после чего полуреакция по восстановителю становится полностью уравненной:



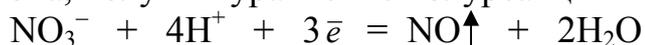
2. Составим полуреакцию по окислителю – аниону NO_3^- :



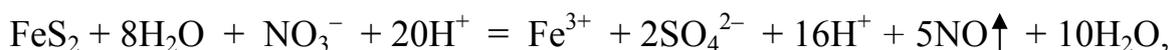
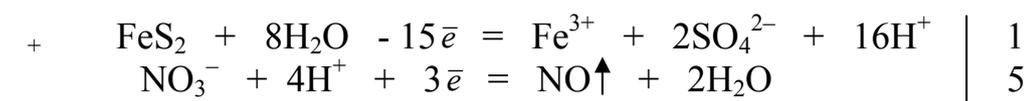
Для уравнивания кислорода добавим в правую часть $2\text{H}_2\text{O}$, а в левую, как следствие, 4H^+ :



Уравниваем заряды левой и правой части. Левая часть: $-1 + 4 = +3$; правая часть равна нулю. Для сохранения электронейтральности добавим в левую часть 3 электрона, получим уравнение полуреакции по окислителю:



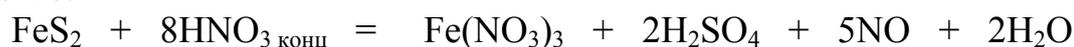
3. Сложим почленно оба уравнения полуреакции. При этом, чтобы не нарушилось равенство в передаче электронов от восстановителя к окислителю (15 электронов должен принять окислитель, но всего 3 электрона отдает восстановитель, т.е. восстановителя нужно взять в 5 раз больше), полуреакцию восстановителя нужно умножить на 5:



или, после упрощений:



Перепишем это уравнение окончательно в молекулярной форме, приписывая в его левую и правую части недостающие ионы в одинаковом количестве:



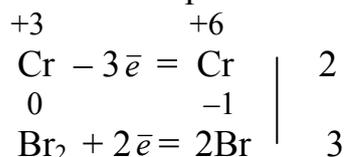
Заметим, что эту же реакцию можно было уравнивать и методом электронного баланса. Но метод полуреакций более универсален по сравнению с методом электронного баланса, поскольку позволяет не только уравнивать, но и составлять уравнения реакций по известным ионам–участникам с учетом реакции среды.

В конце этого параграфа рассмотрим еще несколько примеров уравнивания окислительно-восстановительных реакций.

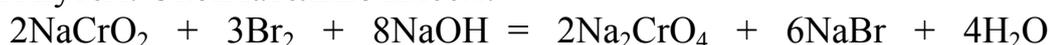
Пример 1. Уравнять межмолекулярную реакцию методом электронного баланса:



Составим уравнения электронных переходов для восстановителя – хрома и окислителя – брома с учетом того, что в молекуле исходного вещества находятся два атома брома, а в продукте – один, то есть, уравниваем количество атомов в левой и правой частях:



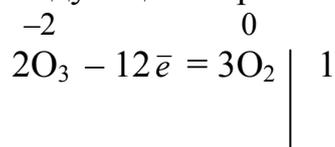
У восстановителя NaCrO_2 должен стоять коэффициент 2, а у окислителя Br_2 – коэффициент 3, дальнейшее уравнивание происходит обычным путем. Окончательно имеем:

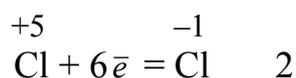


Пример 2. Уравнять внутримолекулярную реакцию разложения хлората калия (бертолетовой соли) методом электронного баланса:



Уравнения электронных переходов для восстановителя – кислорода и окислителя – хлора выглядят следующим образом:





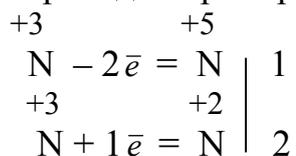
Таким образом, перед хлоратом должен стоять коэффициент $2 \cdot 1 = 2$, перед хлоридом 2 и перед кислородом $3 \cdot 1 = 3$:



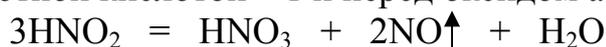
Пример 3. Уравнять реакцию диспропорционирования азотистой кислоты:



Здесь в роли и восстановителя, и окислителя выступает азот, поэтому уравнения электронных переходов приобретают следующий вид:



Таким образом, перед азотистой кислотой необходимо поставить коэффициент 3 (одна молекула работает как восстановитель и две – как окислитель), перед азотной кислотой – 1 и перед оксидом азота – 2:



Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе. К ним относится большое число реакций, протекающих в растворах, реакции разложения. Горение топлива сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

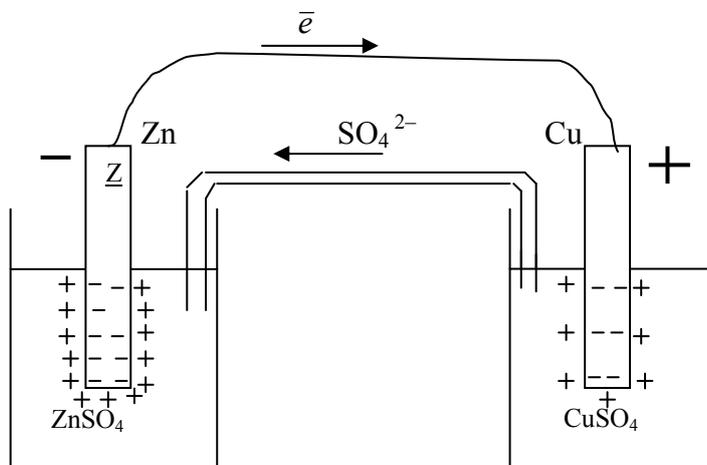
Среди окислительно-восстановительных реакций особое место занимают электрохимические процессы. Мы их рассмотрим в следующей главе.

6. Глава VI. НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

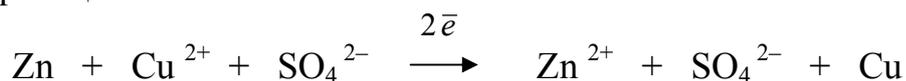
Электрохимические реакции протекают в *гетерогенных* системах, здесь переход электронов от восстановителя к окислителю реализуется через границу раздела фаз. В результате возникает электрический ток. Раздел химии, который изучает закономерности протекания электрохимических реакций, называется *электрохимией*. Рассмотрим наиболее важные с практической точки зрения электрохимические процессы, такие, как получение электрического тока, электролиз, обсудим сущность электрохимической коррозии – грозного врага металлических конструкций.

6.1. Химические источники электрического тока

Они еще называются гальваническими элементами (в честь итальянского врача Луиджи Гальвани, 1737 – 1798, который использовал подобные источники тока для изучения рефлексов лапки лягушки). Познакомимся с их устройством на примере элемента Даниэля – Якоби. Он состоит из двух полуэлементов, представляющих собой пару металл – ион того же металла в растворе. Одна пара – это медная пластина, погруженная в раствор сульфата меди ($\text{Cu} - \text{CuSO}_4$), а другая – цинковая пластина в растворе сульфата цинка ($\text{Zn} - \text{ZnSO}_4$):



Электрический ток идет по внешнему проводнику – проволоке – благодаря реакции:



Восстановитель, цинк, отдает свои электроны меди по внешней проволоке. В левом полуэлементе растворяется пластина цинка, за счет чего накапливаются избыточные катионы цинка, которые нейтрализуются сульфат-ионами, приходящими по «солевому мостику» из правого полуэлемента. Пришедшие в медный электрод электроны притягивают из

раствора ионы меди и восстанавливают их до металла, наращивая таким образом медную пластину.

Что же происходит в каждом полуэлементе и почему растворяется цинк, а не медь? При погружении металла в раствор молекулы воды и анионы атакуют металлический каркас и отрывают некоторую часть катионов каркасной решетки. Катионы переходят в раствор, но остаются вблизи поверхности металла, так как их притягивают оставшиеся в избытке электроны. В результате, на границе поверхность металла – раствор образуется так называемый *двойной электрический слой*. Он обладает *разностью потенциалов*, которую мы будем называть **электродным потенциалом полуэлемента** и обозначать буквой φ . Этот потенциал тем больше, чем выше заряжен двойной слой, то есть, чем лучше растворяется металл в растворе. Иначе говоря, работа элемента зависит от скорости протекания полуреакции в полуэлементе:



где Me_{me} – пластина металла;

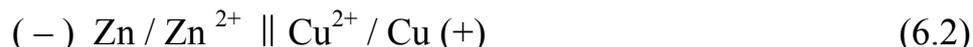
Kat – катионы этого металла, находящиеся в растворе;

\bar{e} – электроны, оставшиеся в пластине металла.

Уравнение показывает, что металлическая пластина в растворе всегда заряжается *отрицательно*. С течением времени устанавливается равновесие, и *чем активнее металл, тем больше равновесие смещено вправо, в сторону растворения, тем больше отрицательный электродный потенциал системы*.

Таким образом, *гальванический элемент всегда состоит из двух полуэлементов, содержащих более активный и менее активный металл*. В нашем случае более активным металлом является цинк, он стоит левее меди в ряду активности металлов и поэтому растворяется лучше. На рисунке это показано более плотным расположением положительных и отрицательных зарядов вблизи пластины. При замыкании цепи это приводит к перетеканию электронов из цинка в медь. Это приводит к тому, что на фоне растворяющейся цинковой пластинки медная не разрушается, а наоборот восстанавливается.

Существует определенная схема записи гальванического элемента. Применительно к элементу Даниэля – Якоби она выглядит следующим образом:



Слева от двойной черты показывается полуэлемент-восстановитель. В нем цинк, окисляясь до катиона, отдает свои электроны через границу раздела фаз (двойная черта). Справа от двойной черты пишется полуэлемент-окислитель – медь, который, тоже через границу раздела фаз, забирает эти электроны, превращаясь из катиона в свободный металл. Знак «минус» отмечает отрицательный полюс элемента, им является поставщик

электронов цинковая пластинка, знак «плюс» – это положительный полюс элемента, им является потребитель электронов медная пластинка.

Интенсивность перехода электронов из одного полуэлемента в другой определяет разность потенциалов в элементе, E , которая равна величине электродного потенциала полуэлемента-окислителя за вычетом электродного потенциала полуэлемента-восстановителя. (Часто, что несколько неточно, разность потенциалов элемента называют электродвижущей силой ЭДС). Для элемента Даниэля – Якоби это запишется так:

$$E = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad (6.3)$$

Обратите внимание: в отличие от записи гальванического элемента, при записи электродного потенциала учитывается только принятие металлом электронов независимо от того, восстановителем или окислителем он является в рассматриваемом элементе. На этом принципе построены все справочные таблицы электродных потенциалов.

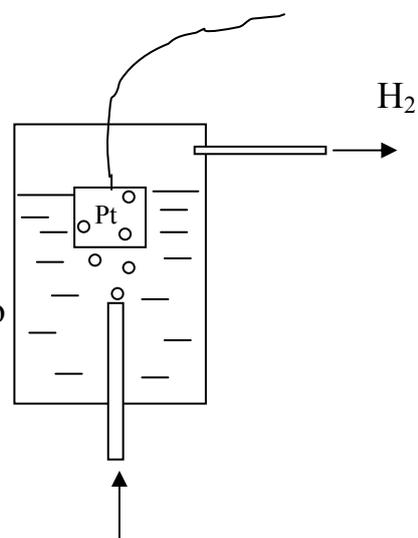
Для того, чтобы воспользоваться формулой (6.3), нужно знать электродные потенциалы элементов. Величина их зависит от внешних условий – давления, температуры, концентрации. Для упрощения расчетов ввели понятие **стандартного электродного потенциала**. Его измеряют по отношению к электроду сравнения – *нормальному водородному электроду*, потенциал которого принят за 0. Нижеследующий рисунок показывает схему его устройства.

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор серной кислоты с концентрацией катионов водорода 1 моль /л и омываемую струей газообразного водорода при давлении 10^5 Па и температуре 298 К (25°). Платина в реакции не участвует, а лишь активно адсорбирует водород, чем способствует установлению на своей поверхности динамического равновесия между молекулярной и ионной формами водорода:



Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла 1 моль /л соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент, разность потенциалов которого, измеренная при 25° покажет *стандартный электродный потенциал этого металла* φ^0 . Значения стандартных электродных потенциалов сведены в таблицы (в данном пособии – таблица 4 Приложения).

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов от лития, $\varphi^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,02\text{В}$, до золота,



$\varphi^0(\text{Au}^+/\text{Au}) = + 1,69\text{В}$, образуют электрохимический ряд напряжений металлов в водных растворах:



который, кстати, очень похож на известный из школьного курса ряд активности металлов Бекетова. Металлы, расположенные слева от водорода, имеют отрицательный потенциал, а справа – положительный. Чем дальше металлы отстоят в ряду друг от друга, тем большую разность потенциалов будет иметь создаваемый из них гальванический элемент. Отметим и то обстоятельство, что в указанном ряду восстановительная способность металла уменьшается слева направо: металл способен вытеснить из соли тот металл, который стоит правее его.

Зависимость электродного потенциала полуэлемента от концентрации и температуры определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}; \quad (6.5)$$

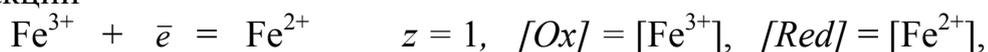
где $R = 8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$ - универсальная газовая постоянная;

$F = 96500 \text{ Кл / моль}$ – постоянная Фарадея;

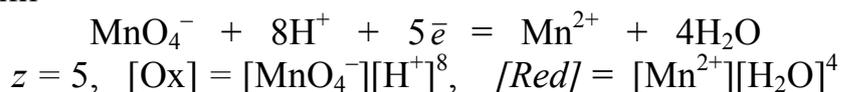
z – число электронов, отдаваемых или принимаемых в полуреакции;
 $[Ox]$, $[Red]$ – соответственно, произведение концентраций веществ в полуреакции в окисленной и восстановленной формах.

Приведем примеры использования обозначений в формуле (6.5).

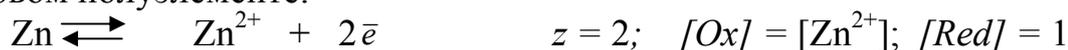
В полуреакции



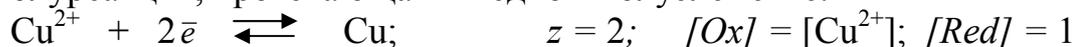
а в полуреакции



Если в полуреакциях участвуют твердые вещества, как это имеет место в элементах с твердыми электродами, то их концентрацию условно принимают за единицу. Запишем для этого случая значения $[Ox]$ и $[Red]$ для полуреакций в элементе Даниэля – Якоби. Полуреакция, протекающая в цинковом полуэлементе:



Полуреакция, протекающая в медном полуэлементе:



Мы рассмотрели сущность гальванического элемента на примере медноцинкового элемента Даниэля – Якоби. В нем используются твердые

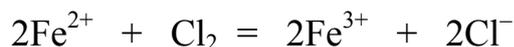
электроды – пластины цинка и меди. Следует, однако, отметить, что полуэлементы могут быть созданы не только на реакциях вида металл – ион металла, но и на любой окислительно-восстановительной реакции. Необходимо только, чтобы раствор имел окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества. Примером тому служит водородный электрод.

Другой пример. Растворим в воде элементарный бром Br_2 и бромид калия KBr , в растворе установится равновесие:



Опустим туда для отвода электрического тока платиновый или другой инертный электрод. Стандартный потенциал такого полуэлемента окажется равным $\varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,07\text{В}$.

Зная электродные потенциалы, можно предсказывать *направление* окислительно-восстановительной реакции, учитывая следующее правило: *реакция пойдет в том случае, если электродный потенциал окислителя будет больше этой величины для восстановителя*. Проанализируем реакцию:



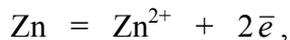
В какую сторону идет эта реакция? Здесь окислителем выступает хлор, а восстановителем – железо. Возьмем электродные потенциалы окислителя и восстановителя из табл.4 Приложения и сравним их:



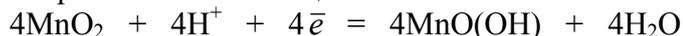
Неравенство указывает на протекание реакции *слева направо*.

Наиболее распространены **марганцево-цинковые** гальванические элементы – обычные батарейки для карманного фонарика. Они относятся к так называемым сухим элементам, где электролит находится в пастообразном состоянии. Принцип работы отражает следующая схема.

Окислитель, влажный порошок MnO_2 , перемешанный с хлоридом аммония NH_4Cl , загружается в цинковый корпус батарейки, который служит восстановителем. Для электрического контакта в марганцевом полуэлементе используется инертный угольный электрод. При замыкании внешней цепи осуществляются химические полуреакции, результируя электрический ток. Так, цинковый корпус растворяется, отдавая электроны во внешнюю цепь:

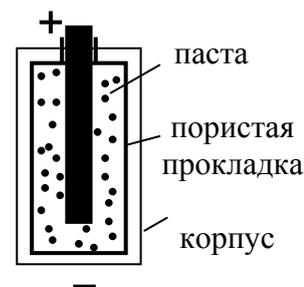


а MnO_2 восстанавливается преимущественно до окисномарганцевого соединения $\text{MnO}(\text{OH})$, принимая электроны из внешней цепи:



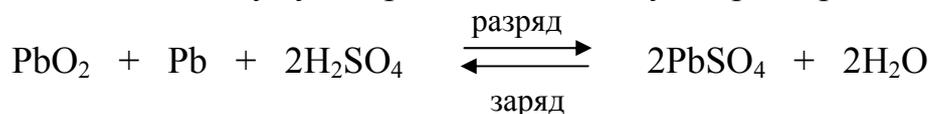
В реальных условиях максимальное напряжение на батарейках колеблется в пределах 1,5 – 1,8В.

Рассмотрим отдельно разновидность гальванических элементов, называемых **аккумуляторами**. Они применяются тогда, когда необходимо иметь достаточно большой запас электроэнергии и использовать его относительно длительное время. С этой целью элементы собирают в батареи. Элементы в аккумуляторах должны обладать свойством

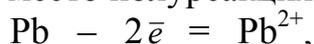


обратимости. Что это такое? Электроэнергия в элементе возникает за счет энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой реагирующих веществ. Оказывается, этот запас можно восстанавливать, пропуская в обратном направлении электрический ток от внешнего источника, но только в элементах с *обратимыми* электродами – твердыми электродами, непосредственно участвующими в химических полуреакциях. Таковым является упоминавшийся нами элемент Даниэля – Якоби.

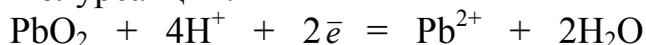
Наиболее распространен **свинцовый аккумулятор**, его часто называют кислотным. В простейшем случае такой аккумулятор состоит из двух пористых свинцовых пластин, поры одной из которых заполнены пастой из смеси оксидов свинца с общей формулой PbO_2 , а другой – губчатым свинцом. Пластины погружены в 30 – 40% -ный раствор серной кислоты. Действие аккумулятора основано на суммарной реакции:



При *разряде*, как это видно из реакции, восстановителем служит свинцовая пластина, имеет место полуреакция:



а окислителем – диоксид свинца, который восстанавливается до сульфата по следующей полуреакции:

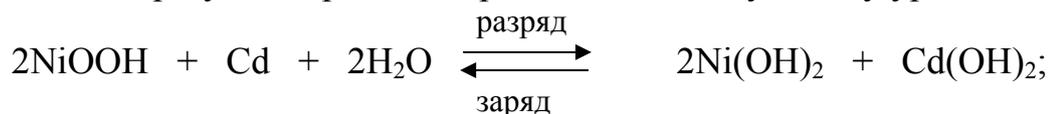


При разряде концентрация кислоты уменьшается до 15 – 25%.

Режим *заряда* реализуется при подключении аккумулятора к внешнему источнику постоянного тока, при этом указанные полуреакции протекают в обратном направлении.

Обычно такой аккумулятор, например, автомобильный, имеет шесть элементов и обладает разностью потенциалов 12В. Он прост в изготовлении и удобен в эксплуатации, однако выдерживает относительно небольшое число циклов заряда – разряда (около 300).

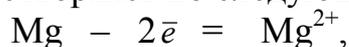
Щелочные **никель-кадмиевые** и **никель-железные аккумуляторы** по распространению идут следом за свинцовыми. В бытовой технике используют никель-кадмиевые аккумуляторы, состоящие из одного элемента. Токообразующая реакция протекает по следующему уравнению:



окисноникелевый и кадмиевый электроды контактируют с электролитом – водным раствором КОН. Разность потенциалов в элементе составляет 1,3В, а число циклов заряда – разряда очень высоко и достигает 2000.

Задача 6.1. Написать уравнение реакции и составить схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов концентрацией 1 моль /л. Вычислить разность потенциалов этого элемента.

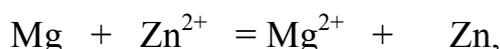
Решение. В электрохимическом ряду напряжений (6.4) магний стоит левее цинка, поэтому его стандартный потенциал меньше, он будет отдавать электроны цинку, растворяясь по следующей полуреакции:



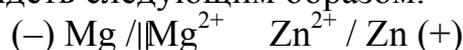
а ионы цинка восстанавливаются на пластинке до металла:



Сложив эти две полуреакции, получим уравнение ионной окислительно-восстановительной реакции, на основе которой работает элемент:



а схема элемента будет выглядеть следующим образом:



Разность потенциалов элемента, согласно формуле (6.3):

$$E = \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}),$$

где потенциалы электродов ищем по уравнению Нернста (6.5):

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ (см. табл. 4 Приложения). Судя по полуреакции для цинка $[\text{Ox}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1$ моль /л, $[\text{Red}] = 1$, поскольку Zn – твердое вещество. Подставим все это в последнее уравнение, получим:

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1} = -0,76 + 0 = -0,76\text{В}$$

Аналогично рассуждая, вычислим потенциал магниевое электрода:

$$\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = \varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = -2,36 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1} = -2,36 + 0 = -2,36\text{В}$$

Разность потенциалов элемента равна:

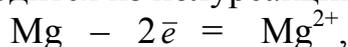
$$E = -0,76 - (-2,36) = 1,60\text{В}$$

Задача 6.2. Вычислить мольную концентрацию ионов магния в растворе, если опущенная туда магниевая пластинка показывает потенциал $-2,40\text{В}$ при 25° .

Решение. По уравнению Нернста

$$\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = \varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где искомая концентрация находится из полуреакции:



согласно которой $z = 2$, $[\text{Ox}] = [\text{Mg}^{2+}]$ и $[\text{Red}] = 1$, поскольку Mg – твердое вещество. Зная $\varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36\text{В}$ (табл. 4 Приложения) и, подставив все известные величины в уравнение Нернста, получим:

$$-2,40 = -2,36 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln[\text{Zn}^{2+}];$$

или

$$-0,04 = 0,0128 \ln[\text{Zn}^{2+}],$$

откуда

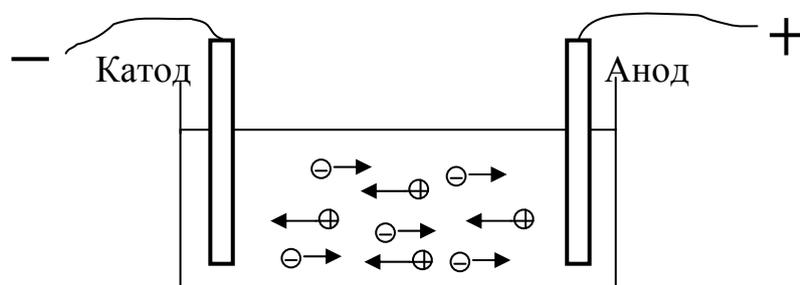
$$[\text{Zn}^{2+}] = e^{-3,125} = 0,044 \text{ M}$$

Следующий электрохимический процесс, который мы обсудим, называется *электролизом*. Здесь, в отличие от гальванических элементов, идет не создание, а потребление электрического тока.

6.2. Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворе или расплаве электролита при пропускании через него электрического тока. Для его реализации в электролит опускают два электрода, один из которых подключен к положительному, а другой – отрицательному полюсу внешнего источника тока (см. ниже расположенную схему).

Катионы (на схеме они изображены кружками с крестиком) устремляются к *отрицательно* заряженному электроду, называемому **катодом**, а анионы (кружки с чертой) направляются к *положительно* заряженному электроду - **аноду**.



При контакте ионов с электродами происходят окислительно-восстановительные реакции за счет перехода электронов. На *аноде* анионы отдают свои электроны – идет полуреакция *окисления*. На *катоде*, наоборот, катионы приобретают электроны, *восстанавливаясь* и выделяясь, например, на нем в виде металла.

Для того, чтобы пошел электролиз, а не просто миграция ионов к электродам, во внешней цепи необходимо создать разность потенциалов, *превышающую* разность потенциалов протекающей в электролите окислительно-восстановительной реакции. Эта разность потенциалов называется **напряжением разложения** $U_{разл}$ и дополнительно зависит от

плотности тока i , pH среды, поляризации электродов, величины тока и других факторов, что можно записать в общем виде следующим образом:

$$U_{разл} > E + \Delta E(i, pH...) \quad (6.6)$$

Поляризация электродов в большинстве своем ухудшает процесс электролиза, занижая электродные потенциалы и повышая тем самым расход электроэнергии. Различают концентрационную и электрохимическую поляризации. Первая проявляет себя блокировкой продуктами реакции поверхности электрода, затрудняя доступ новых порций реагирующих веществ. С ростом плотности тока это явление усугубляется. Электрохимическая поляризация, или перенапряжение, проявляет себя в том случае, если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос электронов через границу раздела фаз электрод – раствор, то есть, собственно электрохимическая стадия.

Процесс электролиза подчиняется закону Фарадея, по которому масса выделяемого на электроде вещества m пропорциональна его молярной массе эквивалентов M_{eq} :

$$m = \frac{M_{eq} \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (6.7)$$

где

I – сила тока, A ;

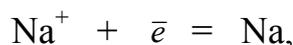
τ – продолжительность электролиза, s ;

$M_{eq} = M/z$ – отношение молярной массы вещества к количеству участвующих в полуреакции электронов.

Надо иметь в виду, что электролиз в водных растворах протекает сложнее, чем в расплавах. В растворе всегда находятся продукты диссоциации воды H^+ и OH^- , которые конкурируют с ионами растворенного электролита за разрядку на электроде. Существует следующее правило: **на катоде в первую очередь будут восстанавливаться катионы, имеющие наибольший электродный потенциал, а, соответственно, на аноде, будут окисляться анионы, имеющие наименьший электродный потенциал.**

Рассмотрим в качестве примера электролиз $1M$ водного раствора хлорида натрия в нейтральной среде. Используются графитовые электроды. Что здесь будет выделяться?

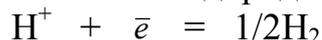
В растворе присутствуют катионы натрия и водорода, какие из этих катионов будут разряжаться на катоде в первую очередь? Чтобы получить ответ, сравним их электродные потенциалы, которые рассчитаем по уравнению Нернста. Сначала запишем уравнение полуреакции восстановления для натрия:



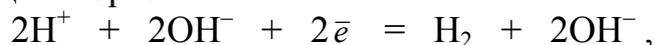
откуда

$$\varphi(Na^+ / Na) = \varphi^0(Na^+ / Na) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = -2,71 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1} = -2,71B$$

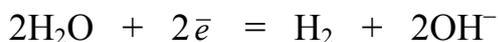
Повторим рассуждения для катиона водорода:



Более подробная запись этой полуреакции для нейтральной и кислой среды выглядит следующим образом:



или, что то же самое:



Поскольку среда нейтральная, то $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, а концентрацию H_2 как недиссоциированного соединения примем за 1. Тогда по уравнению Нернста:

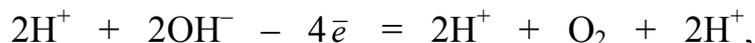
$$\varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = \varphi^0(2\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0 + 2,3 \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \lg \frac{10^{-7}}{1} = -0,41\text{В}$$

Проведенные расчеты показывают, что потенциал водорода больше потенциала натрия, поэтому, согласно вышеприведенному правилу, на катоде будет восстанавливаться *водород*.

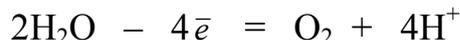
Оценим ситуацию на аноде. Здесь могут окисляться анионы OH^- и Cl^- . Рассчитаем по выше использованной схеме их электродные потенциалы, предварительно записав схемы полуреакций. Для хлора это выглядит следующим образом:



OH^- – анионы в нейтральной среде окисляются по следующей полуреакции:



или, что то же самое:



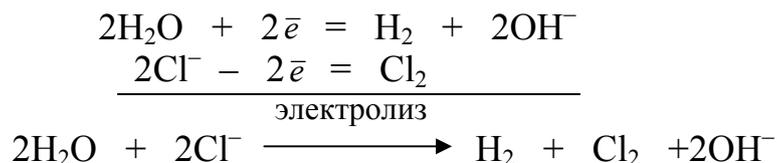
Расчет потенциалов по уравнению Нернста дает:

$$\varphi(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = \varphi^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1,36 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1} = +1,36\text{В}$$

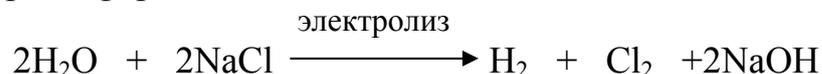
$$\begin{aligned} \varphi(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) &= \varphi^0(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \\ &= 1,23 + 2,3 \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \lg \frac{10^{-7}}{1} = -0,82\text{В} \end{aligned}$$

Мы получили больший потенциал для хлора, чем для воды и в соответствии с вышеприведенным правилом должны ожидать выделение кислорода. Тем не менее, в данном случае будет выделяться хлор, а не кислород. Эта аномалия связана с материалом анода (в нашем примере использовался графит, который обладает большим перенапряжением по отношению к воде и тем самым тормозит ее окисление).

В итоге на катоде выделяется водород, на аноде – хлор, а вблизи катода образующийся избыток анионов OH^- компенсируются катионами Na^+ , давая гидроксид натрия. Общее ионное уравнение электролиза получим сложением полуреакций на катоде и на аноде:



или в молекулярной форме:



Эта реакция широко используется в промышленности для получения, в первую очередь, щелочи и хлора, а также водорода.

Итак, как мы это уже заметили в предыдущем примере, характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от материала анода. Обычно аноды подразделяют на нерастворимые и растворимые. Первые изготавливаются из инертных материалов: графита, платины, иридия; вторые – из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля, титана, нержавеющей стали и других металлов.

На *нерастворимом* аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- , но не F^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.), то на аноде окисляются молекулы воды с выделением кислорода.

Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, отдавая электроны во внешнюю цепь. Оставшиеся в каркасе металла катионы покидают его и уходят в раствор. Типичным примером электролиза с растворимым анодом служит очистка от примесей (рафинирование) меди. В раствор сульфата меди опускаются два медных электрода. При пропускании тока на катоде наращивается чистая медь, а массивная анодная болванка постепенно растворяется. Примеси выпадают на дно.

Растворимые электроды используются в гальванотехнике при меднении, золочении, серебрении, никелировании, лужении. Используют их и при хромировании, но здесь надо учитывать опасное выделение водорода на катоде. В самом деле, если сравнить потенциал водорода, вычисленный нами для нейтральной среды и равный $-0,41\text{В}$, с электродным потенциалом хрома, $-0,71\text{В}$, то он оказывается выше и в соответствии с упоминавшимся правилом на катоде преимущественно выделяется водород. Это приводит не только к повышению затрат электрической энергии, но и к угрозе взрыва.

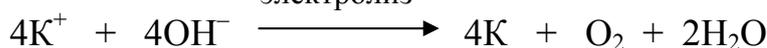
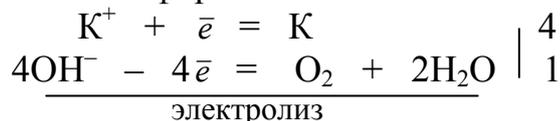
Рассмотрим некоторые типовые задачи на электролиз.

Задача 6.3. Составить уравнение реакции электролиза расплава гидроксида калия.

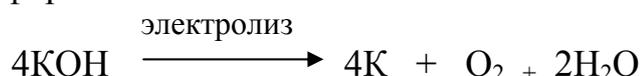
Решение. В расплаве гидроксид калия диссоциирует на ионы:



На катоде будет происходить восстановление катионов калия, а на аноде – окисление OH^- анионов. Суммируем полуреакции на катоде и аноде для получения уравнения в ионной форме:



или в молекулярной форме:



Задача 6.4. Составить уравнение реакции электролиза водного раствора сульфата калия.

Решение. Диссоциация сульфата калия в водном растворе:



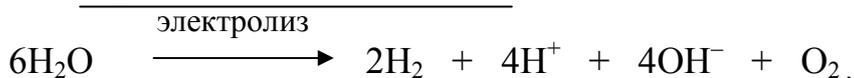
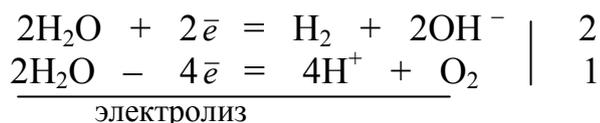
Как можно судить по электрохимическому ряду (6.4), потенциал калия довольно низок по отношению к потенциалу водорода, поэтому на катоде следует ожидать восстановление катионов водорода. В общем случае рекомендуется пользоваться следующим ориентировочным правилом:

– если металл находится в левой части электрохимического ряда (от Li и, приблизительно, до Al), то он не выделяется, а выделяется водород;

– если металл находится в средней части ряда (приблизительно от Mn до Ni), то возможно выделение и металла, и водорода, при этом чем ближе металл расположен к водороду, тем лучше он выделяется;

– если металл находится в правой части ряда (приблизительно от Sn и до Au), то выделяется металл.

На аноде будет происходить окисление воды, поскольку сульфат-ионы не разряжаются в водных растворах. Электролиз будет представлен следующей схемой:



то есть, вблизи катода накапливается щелочь, а у анода образуется кислота и выделяется кислород. Если раствор электролита перемешивать, то произойдет реакция



и уравнение упростится:



Интересно отметить, что сульфат калия в электролизе не участвовал.

Задача 6.5. При электролизе раствора гидроксида калия на аноде получено 25 мл газа. Сколько мл газа выделилось при этом на катоде?

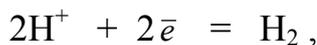
Решение. Схема электролиза идентична представленной в задаче 6.4. По общему уравнению электролиза устанавливаем, что на аноде выделился кислород объемом 25 мл. Тогда, судя по стехиометрическим коэффициентам, водорода должно выделиться в два раза больше, то есть, 50 мл.

Задача 6.6. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода при нормальных условиях?

Решение. Определим силу тока по закону Фарадея, выражение (6.7):

$$I = \frac{m \cdot F}{M_{eq} \cdot \tau}$$

Известно, что молярная масса эквивалентов водорода равна единице. Проверим это еще раз, зная уравнение полуреакции восстановления водорода на катоде:



тогда $M_{eq} = \frac{M(\text{H}_2)}{z} = \frac{2}{2} = 1 \text{ г/моль}$, а массу водорода можно определить,

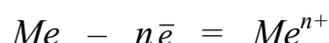
вспомнив, что при нормальных условиях 1 моль, то есть, 2 г водорода занимают 22,4 л. Тогда 1,4 л будут иметь массу $m = 2 \cdot 1,4 / 22,4 = 0,125 \text{ г}$. Подставив все найденные значения в формулу, получим:

$$I = \frac{0,125 \cdot 96500}{1 \cdot 6025} = 2 \text{ А}$$

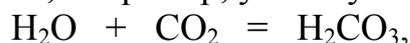
В заключение этой главы мы рассмотрим крайне нежелательный электрохимический процесс, который называется электрохимической коррозией и который наносит экономический ущерб на уровне 5% национального дохода.

6.3. Электрохимическая коррозия металлов

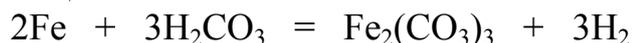
В общем смысле коррозия – это самопроизвольное разрушение металла под действием окружающей среды. В основе ее лежат окислительно-восстановительные реакции. В отличие от химической, электрохимическая коррозия протекает в водной среде электролитов (морская или речная вода, влажный грунт или воздух, туман и т.п.). Она широко распространена и поэтому наиболее опасна. Провоцируют коррозию растворенные в воде окислители (в основном, кислород, O_2 , и катионы H^+), которые переводят металл в состояние катиона согласно общей полуреакции:



Вот что происходит с железом во влажном атмосферном воздухе. На его поверхности конденсируется влага, в ней растворяются кислые газы (CO_2 , SO_2 ...), образуя кислоты, например, угольную:



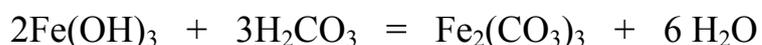
которая взаимодействует с железом по следующей окислительно-восстановительной реакции:



Растворенный в воде кислород ускоряет электрохимическую коррозию за счет реакции окисления:



Дальше возможна реакция нейтрализации образовавшегося гидроксида кислотой:



Электрохимическая коррозия резко активизируется, если металл содержит включения менее активного металла. Присутствие в цинке даже сотых долей процента железа ускоряет ее в сотни раз. Почему? Происходит возникновение микрогальванических пар типа:



Цинк как более активный металл растворяется, электроны переходят через границу фаз в частицы железа, но восстанавливают катионы водорода в воде. Катионы железа, если таковые и найдутся, не будут восстанавливаться, поскольку в нейтральной среде потенциал водорода выше потенциала железа:

$$\varphi(2H^+ / H_2) = -0,41B > \varphi(Fe^{2+} / Fe) = -0,44B$$

Перечислим основные методы борьбы с электрохимической коррозией. На первом месте стоит **электрохимическая защита**, которая подразделяется на *катодную* и *анодную* защиты.

При *катодной* защите создают условия, при которых металл играет роль катода, на нем протекают неразрушающие восстановительные реакции. Для этого создают своеобразную гальваническую пару, в которой

защищаемый металл имеет более высокий электродный потенциал. Наиболее распространены три варианта.

1. Собственно катодная защита. Здесь применяют внешние источники постоянного электрического тока (станции катодной защиты). К защищаемой металлической конструкции, например, стальному нефтепроводу, присоединяют отрицательный полюс, а положительный – к металлической болванке, закопанной в землю. В результате на трубопроводе создается избыток электронов, превращая его в катод. Болванка же отдает свои электроны источнику тока, становясь анодом – она окисляется и, как следствие, разрушается.

2. Протекторная катодная защита. В этом случае используют вспомогательный, так называемый протекторный электрод, изготовленный из более активного металла (Zn, Mg, Al) закапывают в землю и присоединяют к защищаемой стальной конструкции, например, мосту. Растворяясь, протекторный электрод посылает свои электроны на мост, превращая его в катод и предохраняя от коррозии.

3. Анодные покрытия. Они выполняют функцию анода и являются вариантом протекторной катодной защиты. Примером служит оцинкованное железо, где функционирует уже знакомая нам гальваническая пара (6.8). Цинк как более активный растворяется и отдает электроны железу, превращая его в катод.

Учитывая природу электрохимической коррозии, следует, во-первых, использовать конструкции с возможно меньшими включениями менее активного металла и, во-вторых, не допускать контакт металлов разной активности (нельзя, например, скручивать медные провода с алюминиевыми).

Анодная защита встречается реже и используется в том случае, когда металл, будучи анодом, в начальной стадии растворения создает защитные поверхностные слои, называемые пассивирующими, которые предотвращают дальнейшую его коррозию. Этим свойством в определенных условиях обладают нержавеющая сталь, железо, хром, молибден, никель и другие переходные металлы. Для поддержания защищаемого металла в анодной форме используют *анодные станции* – внешние источники постоянного тока, положительный полюс которых соединен с защищаемым металлом.

Как от электрохимической, так и от других видов коррозии предохраняют **защитные покрытия**. В этом случае реализуется механическая защита металла от окружающей среды. Используются неметаллические покрытия в виде слоя краски или металлические покрытия металлами, обладающими хорошей адгезией (олово, золото, серебро, никель, хром). Их наносят электролитическим способом и называют катодными. В местах нарушения таких покрытий металл подвергается коррозии.

Удивительные вещи происходят в консервных банках с фруктами. Банки изготовлены из железа, а изнутри покрыты оловом. В обычных условиях электродный потенциал олова, $-0,14V$, выше потенциала железа, $-0,44V$, и поэтому легче окисляется железо. Однако при контакте с анионами карбоновых кислот фруктов, катионы олова образуют комплексы, электродный потенциал которых оказывается ниже потенциала железа. Железо банки в этих условиях не корродирует до тех пор, пока не окислится все олово.

Вопросы для самоконтроля

1. Понятия внутренней энергии и энтальпии системы, установить их взаимосвязь через первый закон термодинамики.
2. В каких случаях тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии участвующих веществ? Привести расчетную формулу, пояснив понятие теплоты образования вещества. Понятие экзо- и эндотермической реакции.
3. Понятие энтропии, установить связь между энтропией, энтальпией и энергией Гиббса. Поведение энтропии и энергии Гиббса в самопроизвольном процессе.
4. Скорость химической реакции, от чего она зависит. Энергия активации.
5. Закон действующих масс, порядок и молекулярность реакции. Реакции нулевого, первого и второго порядка.
6. Влияние температуры на скорость химической реакции, правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.
7. Понятие обратимой реакции, константа равновесия, принцип Ле Шателье.
8. Катализаторы, их свойства и роль в химической реакции. Энергия активации каталитической реакции. Виды катализа.
9. Растворы электролитов. Степень и константа диссоциации, закон разбавления Оствальда.
10. Вода как слабый электролит, ионное произведение воды. Влияние концентрации ионов на реакцию среды, pH среды.
11. Гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты, степень гидролиза и константа гидролиза. Показать на примере.
12. Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты, степень гидролиза и константа гидролиза. Показать на примере.
13. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты, степень гидролиза и константа гидролиза. Показать на примере.
14. Произведение растворимости, условие выпадения осадка.
15. Окислительно-восстановительные реакции, типы, примеры.
16. Устройство и работа электрохимического элемента Даниэля – Якоби.
17. Природа двойного электрического слоя, электродный потенциал полуэлемента, разность потенциалов элемента. Форма записи гальванического элемента (на примере элемента Даниэля – Якоби).
18. Стандартный водородный электрод, его устройство, назначение. Расчет стандартных электродных потенциалов.
19. Электрохимический ряд напряжений металлов. Определение электродного потенциала в нестандартных условиях. Условие возможности протекания окислительно-восстановительной реакции.

20. Устройство и принцип действия электрического аккумулятора. Электрохимические реакции, лежащие в основе работы свинцового и щелочного аккумулятора.
21. Электролиз, его сущность. Потенциал разложения, закон Фарадея.
22. Условия проведения электролиза с растворимым и нерастворимым анодом, примеры использования.
23. Сущность электрохимической коррозии. Пути борьбы, включая катодную и анодную защиты.

Мы закончили рассмотрение последней главы, которая была посвящена электрохимическим процессам. Вместе с ней мы заканчиваем рассмотрение тех избранных глав из общей химии, знание которых, будем надеяться, поможет лучше ориентироваться не только в выбранной профессии, но и в повседневной жизни.

7. Глава VII. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Многие химические явления можно объяснить, представляя себе атом в виде шарика. Но такая примитивная модель не может объяснить природу химической связи. Для этого нужно знать, как устроена электронная оболочка атома.

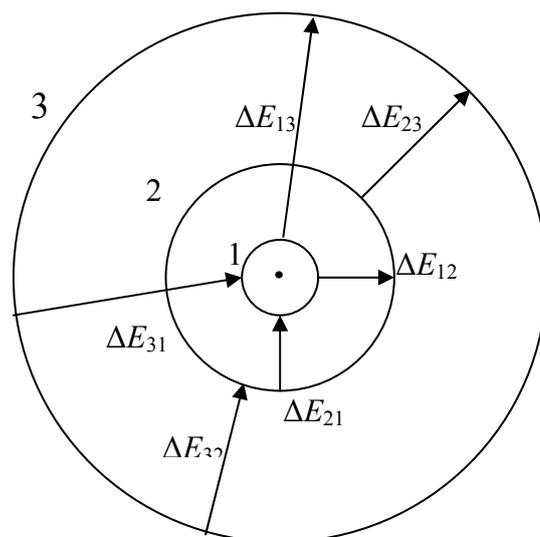
7.1. Строение электронной оболочки атома

7.1.1. Планетарная модель оболочки по Бору

Самая первая, планетарная модель была предложена английским физиком Эрнестом Резерфордом в начале 20 века. Изучая прохождение α -частиц через тончайшие золотые пластинки, он установил, что в атоме имеется ядро, вокруг которого вращаются электроны подобно планетам вокруг Солнца. Эту идею развил датский физик Нильс Бор (1885 – 1962). В 1913 г. он дополнил ее двумя важными постулатами:

- 1) электроны вращаются вокруг ядра по *стационарным* орбитам;
- 2) при своем вращении по орбите электроны *не излучают* энергию, излучение происходит только при скачкообразном переходе электрона на более близкую к ядру орбиту – электрон теряет часть своей энергии, величина которой определяется радиусами орбит, между которыми реализуется переход.

Поясним постулаты рисунком, в центре которого изобразим в виде точки ядро, окруженное тремя круговыми орбитами 1, 2 и 3, между которыми реализуются электронные переходы:



При перескоке с орбиты на орбиту электрон либо испускает, либо поглощает энергию. Переход на более близкую к ядру орбиту

сопровождается излучением энергии. В нашем случае можно отметить три таких перехода:

- со второй орбиты на первую. Если на первой орбите энергия электрона равна E_1 , а на второй E_2 , то энергия излучения ΔE_{21} определится разностью энергетических уровней: $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$;
- переход с третьей орбиты на вторую: $\Delta E_{32} = E_3 - E_2$;
- переход с третьей орбиты на первую: $\Delta E_{31} = E_3 - E_1$.

При перескоке на более дальнюю орбиту электрон поглощает энергию, равную разности соответствующих энергетических уровней:

$$\Delta E_{12} = E_1 - E_2 \quad \Delta E_{23} = E_2 - E_3 \quad \Delta E_{13} = E_1 - E_3$$

В своем втором постулате Бор учел особенности поведения микромира: для его описания уже не подходят законы классической физики, согласно которым, например, электрон, вращаясь вокруг ядра и непрерывно испуская энергию, должен неизбежно упасть на него. Свойства микромира может описывать только специальный раздел физики, который называется квантовой механикой. Этот постулат опирается на ее первое положение о дискретности передачи энергии, которое гласит, что *энергия излучается атомами не непрерывно, а в виде мельчайших, неделимых порций – квантов, величина которых зависит от частоты испускаемого излучения.*

Эту идею впервые в 1900 г. высказал Макс Планк (1858 – 1947) в виде уравнения:

$$E = h \nu, \quad (7.1)$$

где E – энергия кванта, Дж;

h – постоянная Планка, $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

Таким образом, по Планку энергия передается (излучается или поглощается) дискретно – она кратна величине h . Применительно к модели Бора это звучит следующим образом: *при перескоке с орбиты на орбиту электрон испускает или поглощает квант энергии, который равен разности энергий соответствующих уровней.*

Продолжая анализ вышеприведенного рисунка, добавим, что, во-первых, энергия излучения равна энергии, поглощенной электроном, если переход реализуется между одноименными орбитами, например, $\Delta E_{12} = \Delta E_{21}$ и, соответственно, согласно уравнению (7.1) частота кванта будет одинаковой: $\nu_{12} = \nu_{21}$. Во-вторых, энергия испускаемого или поглощаемого кванта зависит от положения орбит, между которыми реализуется переход электрона. Помня, что, по мере удаления от ядра, энергия электрона увеличивается (от отрицательных значений до нуля в свободном состоянии), а соседние орбиты все более сближаются по своей энергии, можно составить следующий ряд из энергетических переходов в порядке убывания (случай излучения):

$$\Delta E_{31} > \Delta E_{21} > \Delta E_{32} \quad (7.2)$$

и, соответственно, $\nu_{31} > \nu_{21} > \nu_{32}$,

то есть, в нашем случае самой большой энергией и, соответственно, самой большой частотой излучения обладает квант при перескоке электрона с третьей орбиты на первую, а наименьшей – при перескоке с третьей на вторую. Такой ход рассуждений используется на практике и позволяет теоретически рассчитать расположение линий в спектрах, экспериментально полученных для водорода и других газов.

Итак, модель Бора оказалась полезной при расшифровке спектров, она удовлетворительно описывает простейший атом – водорода. Она правильно описывает энергию электрона в зависимости от расстояния его до ядра. Но ей оказалось не под силу трактовать структуру оболочек многоэлектронных атомов и, как следствие, объяснить природу химической связи.

Для объяснения структуры многоэлектронной оболочки пришлось привлекать второе положение квантовой механики.

7.1.2. Квантово-механическая модель строения оболочки

Второе положение квантовой механики гласит, что *любая частица обладает одновременно свойствами и частицы, и волны*. Математически это записывается в виде уравнения «волны вероятности» Луи Де Бройля (1892 – 1977), которое он вывел в 1924 году:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}, \quad (7.3)$$

где λ – длина волны, излучаемая частицей;
 m , v и p – соответственно, масса частицы, ее скорость движения и импульс.

Судя по уравнению, мы не можем точно сказать, что имеем перед собой – волну или частицу. Возникает неопределенность, величину которой по предложению немецкого физика Вернера Гейзенберга (1901 – 1976) стали оценивать по так называемому *соотношению неопределенностей*, введенному им в 1927 г.:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar, \quad (7.4)$$

где Δx – неопределенность положения частицы в данный момент времени, например, по координате x ;
 Δp_x – неопределенность величины импульса (энергии) по той же координате.

Соотношение говорит о том, что нельзя одновременно точно определить и импульс частицы, и положение ее в пространстве. Неточность в определении, как минимум, равняется величине \hbar . В самом

деле, если мы точно определим положение электрона в пространстве (в этом случае $\Delta x = 0$), то из соотношения последует, что $\Delta p_x = \infty$, и, таким образом, мы ничего не сможем сказать определенно о величине импульса.

Таким образом, чем точнее мы измерим импульс электрона, тем менее точно мы можем установить его положение в пространстве. Это приводит к тому, что имеет смысл говорить только об определенной *вероятности* пребывания электрона в данной фиксированной точке пространства, говорят, что электрон «размазан» в пространстве из-за его двойственной природы волны-частицы. И тогда становится понятной несостоятельность термина Бора «стационарная орбита». Вместо него вводится понятие «орбиталь» - *пространство вокруг ядра, где наиболее вероятно местонахождение электрона*. Для атома водорода, имеющего один электрон, орбиталь можно представить в виде шарообразного облака, окружающего ядро. Чем гуще расположены точки, тем вероятнее нахождение в этом пространстве электрона:

Такое распределение вероятностей, не только для нахождения электрона в атоме водорода, но и в любом другом атоме находят, решая уравнение, которое вывел в 1926 г. австрийский физик Эрвин Шредингер (1887 – 1961).

7.1.3. Волновое уравнение Шредингера

Движение макрообъектов описывается аппаратом классической механики с использованием законов Ньютона, а движение микрочастиц описывается аппаратом квантовой механики с помощью уравнения Шредингера. Его получают введением в дифференциальное уравнение волны величины λ из уравнения волны вероятности Де Бройля и выражением импульса через разность полной E и потенциальной U энергий частицы. В результате получается следующее выражение:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi \quad (7.5)$$

здесь Ψ – волновая функция, ее величина Ψ^2 показывает вероятность нахождения частицы в данной точке.

Приведем вывод уравнения Шредингера через уравнение одномерной волны:

$$\Psi = a \sin(2\pi/\lambda)x,$$

где Ψ – смещение (отклонение колеблющейся величины от нуля);

a – амплитуда колебания (максимальное смещение);

x – расстояние, пройденное волной.

Дважды продифференцируем его по x :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -(4\pi^2/\lambda^2) \sin(2\pi/\lambda)x = -\Psi(4\pi^2/\lambda^2),$$

или

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \Psi(4\pi^2/\lambda^2) = 0$$

Для перехода к уравнению трехмерной волны добавим производные по осям y и z :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \psi(4\pi^2 / \lambda^2) = 0,$$

и выразим λ^2 через уравнение волны вероятности де Бройля: $\lambda^2 = h^2/p^2$, где $p^2 = T \cdot 2m = (E - U)2m$, а T – кинетическая энергия частицы массой m . После подстановки имеем окончательно:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi$$

Квантово-механическое решение задачи в теории атома и молекулы сводится к нахождению удовлетворяющих уравнению Шредингера функций Ψ , обладающих определенными свойствами, и последующему расчету энергии. Отметим, что решение этого уравнения – крайне сложная математическая задача. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать только результаты этого решения применительно к конкретным случаям.

Для случая атома уравнение Шредингера удобнее решать в сферических координатах, тогда функция Ψ будет иметь общий вид как произведение трех вспомогательных функций:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi), \quad (7.6)$$

где $R(r)$ – радиальная часть волновой функции, она характеризует вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра;
 $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ – угловая часть волновой функции, характеризует изменение вероятности нахождения электрона при повороте по горизонтали на угол φ и по вертикали на угол θ .

При решении уравнения Шредингера в каждой из трех функций появляются величины, характеризующиеся только *целочисленными* значениями. Так, в радиальной части появляются два ряда чисел, которые обозначаются как n и l :

$$R(r) = f(n, l) \quad (7.7)$$

В угловой части появляется третий ряд величин, обозначаемый m_l :

$$\Theta(\theta) = f(l, m_l) \text{ и } \Phi(\varphi) = f(m_l) \quad (7.8)$$

Эти три ряда величин назвали *квантовыми числами*. Они характеризуют полностью и положение, и энергию электрона в атоме. Поэтому обсудим их подробнее.

7.1.4. Главное квантовое число n

Главным оно названо потому, что определяет, в основном, и энергию, и расстояние электрона от ядра. Остальные квантовые числа их только уточняют. Величина n может принимать следующие целочисленные значения:

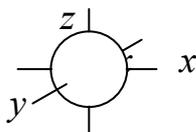
$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots \infty$$

Предположим, что оболочка состоит из электронных *слоев*, тогда значение n укажет количество электронных слоев в оболочке.

Орбитальное квантовое число l

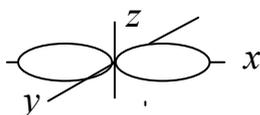
Оно определяет в меньшей степени энергию, а в основном, *форму* орбитали. В зависимости от значения l возникают следующие формы орбиталей:

$$l = 0$$



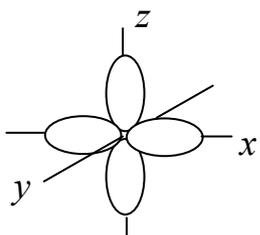
сферическая форма,
 s -орбиталь

$$l = 1$$



форма объемной восьмерки,
 p -орбиталь

$$l = 2$$



четырехлепестковая розетка,
 d -орбиталь

$$l = 3$$

.....

восьмилепестковая розетка,
 f -орбиталь

и т.д.

Исторически буквы для обозначения орбиталей взяты из обозначения спектральных серий водорода: **s**harp – резкая, **p**rincipal – главная, **d**iffuse – диффузная, **f**undamental – основная. Далее орбитали обозначаются по алфавиту: g, h и т.д.

Отметим, что представленные на рисунках формы орбиталей отражают распределение плотности вероятности Ψ^2 нахождения электрона вблизи ядра (показано в координатах x, y, z), которое получают, решая уравнение Шредингера.

Орбитальное квантовое число определенным образом связано с величиной главного квантового числа: *каждому значению главного квантового числа n соответствует определенное количество целых орбитальных квантовых чисел, заключенных в интервале от 0 до $(n - 1)$:*

$$n = 1: \quad l = 0 \text{ (} s\text{-орбиталь)}$$

$$n = 2: \quad \begin{aligned} l &= 0 \text{ (} s\text{-орбиталь)} \\ l &= 1 \text{ (} p\text{-орбиталь)} \end{aligned}$$

$n = 3$: $l = 0$ (s -орбиталь)
 $l = 1$ (p -орбиталь)
 $l = 2$ (d -орбиталь)

$n = 4$: $l = 0$ (s -орбиталь)
 $l = 1$ (p -орбиталь)
 $l = 2$ (d -орбиталь)
 $l = 3$ (f -орбиталь)

и т. д.

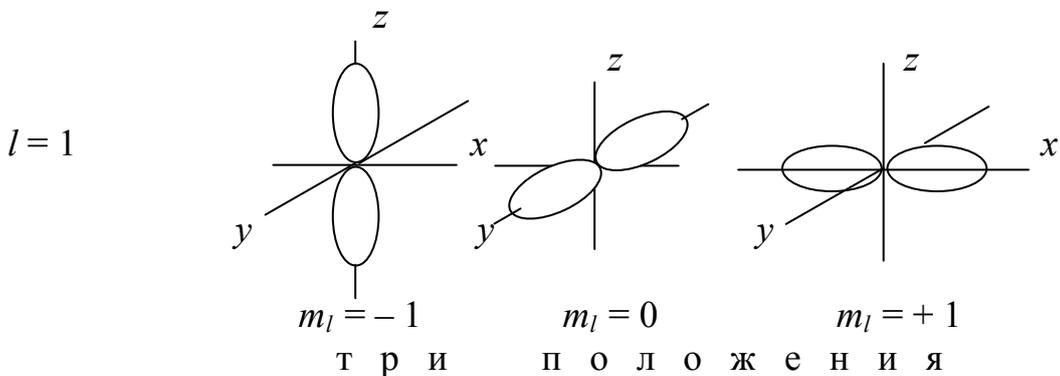
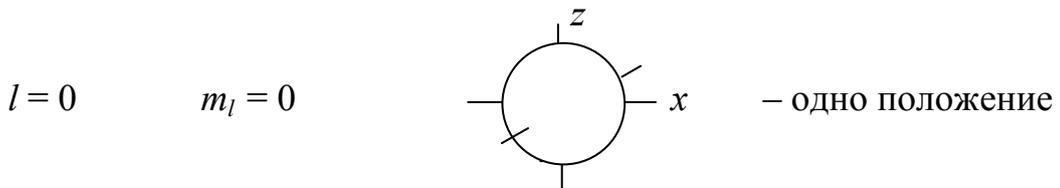
Анализ этой таблицы показывает, что главному квантовому числу n соответствует набор орбитальных чисел, заключенных в интервале от 0 до $(n - 1)$.

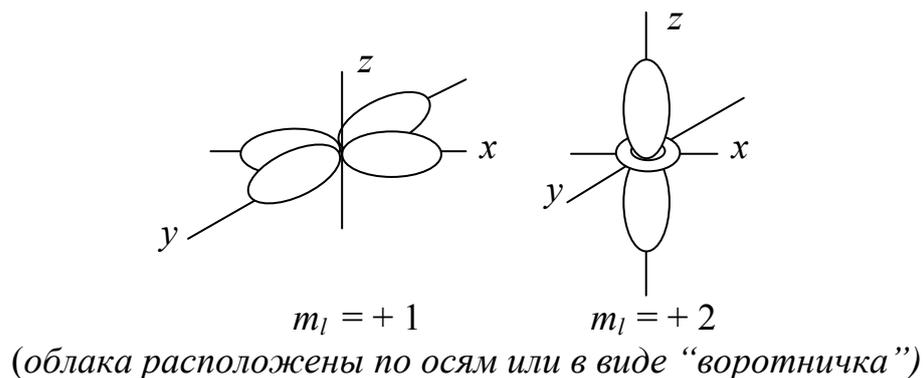
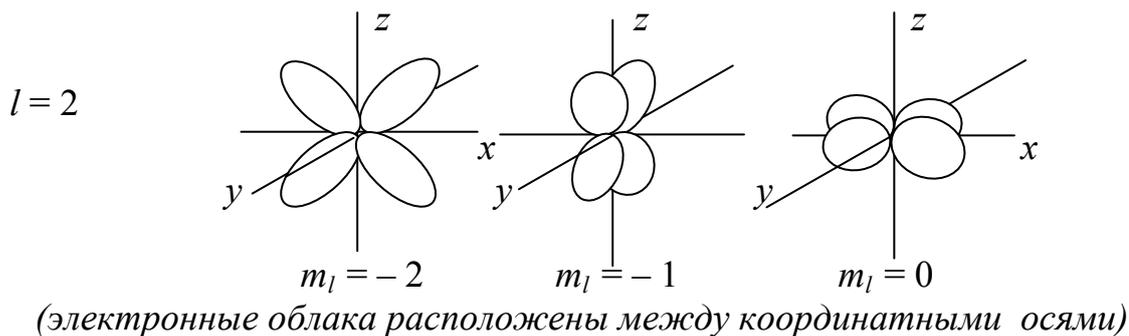
Предположим, что электронный слой состоит из подслоев, а каждый подслой содержит орбитали одинаковой формы. Тогда значение n укажет дополнительно на максимально возможное количество подслоев в данном слое.

7.1.5. Магнитное квантовое число m_l

Оно определяет максимально возможное число положений в пространстве орбиталей данной формы. Число положений связано с орбитальным квантовым числом простым соотношением: *каждому l соответствует количество целых магнитных квантовых чисел (или положений), лежащих в интервале от $(-l)$ до $(+l)$.*

Проиллюстрируем это следующим рисунком:





п я т ь п о л о ж е н и й

$l = 3$ - с е м ь п о л о ж е н и й в о с ь м и л е п е с т к о в о й р о з е т к и

и т.д.

Отсюда следует, что по количеству магнитных квантовых чисел m_l , зависящему от рассматриваемого значения орбитального квантового числа l , мы можем определить максимальное количество орбиталей одинаковой формы, составляющее данный подслой.

7.1.6. Спиновое квантовое число m_s

Это – четвертое квантовое число, которое не вытекает из решения уравнения Шредингера, но добавление его полностью определяет движение электрона в атоме. Спин выражает собственный момент импульса электрона. Условно считают, что, находясь на орбитали, электрон может вращаться либо в одну, $m_s = +1/2$, либо в противоположную сторону, $m_s = -1/2$. Отсюда следует, что на любой орбитали может находиться максимум два электрона с противоположными спинами.

Познакомившись с квантовыми числами и их свойствами, мы можем теперь сделать резюме и ответить на поставленный в начале главы вопрос:

“Как же устроена электронная оболочка?”

1. Она состоит из электронных *слоев*, которые нумеруются изнутри наружу (от ядра), при этом:

- номер слоя соответствует значению главного квантового числа n ;
- с ростом номера слоя его среднее расстояние от ядра атома возрастает пропорционально квадрату этого номера:

$$r_{cp} \sim n^2,$$

то есть, чем дальше слои от ядра, тем больше расстояние между соседними слоями;

- с ростом номера слоя энергия электронов в нем увеличивается обратно пропорционально квадрату этого номера:

$$E \sim -\frac{const}{n^2}$$

Отсюда следует, что чем дальше слои от ядра, тем ближе энергии соседних слоев (знак «минус» в формуле показывает, что для связанного в атоме электрона приняты отрицательные значения энергии).

2. Каждый электронный слой состоит из электронных *подслоев*, состоящих из орбиталей одинаковой формы. Число подслоев равно порядковому номеру слоя.

3. Каждый электронный подслой может содержать максимально либо одну s -орбиталь, либо три p -орбитали, либо пять d -орбиталей, либо семь f -орбиталей и т.д.

4. Каждую орбиталь могут заселить максимум два электрона.

Опираясь на сделанное резюме, посчитаем, какое максимальное количество электронов может быть в каждом слое. Расчет сделаем для атома, находящегося в *основном* (невозбужденном) состоянии. При этом будем помнить, что заселять орбитали надо, во-первых, в порядке возрастания их энергии (то есть, начинать надо с первого слоя). Во-вторых, при заселении необходимо соблюдать принцип Паули, который гласит: *в атоме или молекуле не может быть электронов, имеющих одинаковыми все четыре квантовых числа.*

И тогда схема расселения электронов по слоям будет такова:

Номер слоя	Количество подслоев	Обозначение подслоев в слое	Максимальное количество электронов в подслое	Максимальное количество электронов в слое
1	1	1s	1s ²	2
2	2	2s, 2p	2s ² , 2p ⁶	8
3	3	3s, 3p, 3d	3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰	18
4	4	4s, 4p, 4d, 4f	4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 4f ¹⁴	32
и т. д.				

Экспериментальные данные (анализ спектров атомов) показывают, что энергия электронов в подслоях (орбиталях) возрастает в такой последовательности:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ \dots \quad (7.9)$$

В таком же порядке идет заселение орбиталей атома электронами. Обратите внимание: по мере удаления подслоев от ядра энергии между ними настолько сближаются, что наступают нарушения в последовательности заполнения орбиталей. Они выделены жирным шрифтом – здесь становится энергетически более выгодным заполнение более дальней орбитали (напр., 4s), а затем более близкой (3d).

Тем не менее, в общем случае уместен следующий вывод: *чем больше номер подслоя, тем дальше электрон отстоит от ядра, тем больше его энергия, тем слабее он связан с ядром и тем легче может от него оторваться.*

Вот почему химика интересуют именно *внешние* электроны атома, которые, как самые активные, и участвуют в образовании химических соединений. Тогда предмет химии можно сформулировать и так: *химия как наука занимается изучением явлений перераспределения электронов, находящихся во внешних электронных слоях атомов.*

Теперь мы в состоянии записать электронную конфигурацию (формулу) любого элемента таблицы Менделеева. Взглянем на таблицу с точки зрения устройства электронной оболочки элементов.

7.1.7. Таблица Менделеева и электронное строение элементов (атомов)

При записи электронной конфигурации элемента необходимо помнить о том, что порядковый номер элемента показывает величину заряда ядра, которая равна общему числу расселяемых по слоям электронов. А число слоев совпадает с номером периода таблицы. Расселяют электроны, пользуясь последовательностью (7 – 9).

Эту последовательность можно не запоминать, ибо она хорошо описывается правилом Клечковского: *заполнение электронных слоев происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$), а в случае получения одинаковой суммы для нескольких значений n и l сначала учитывается сумма с меньшим n* . Проверим это: $1 + 0 = 1$; $2 + 0 = 2$; $2 + 1 = 3$; $3 + 0 = 3$; $3 + 1 = 4$; $4 + 0 = 4$; $3 + 2 = 5$; $4 + 1 = 5$; $5 + 0 = 5$

$1s \quad 2s \quad 2p \quad 3s \quad 3p \quad 4s \quad 3d \quad 4p \quad 5s$

полученный ряд совпадает с последовательностью (7 – 9).

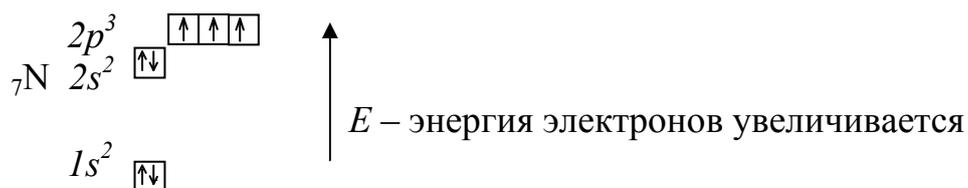
Рассмотрим несколько примеров.

Атом азота ${}^7\text{N}$

Судя по таблице, он имеет семь электронов и находится во втором периоде. Это значит, что электроны располагаются в двух слоях:

${}^7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ – мы получили *электронную конфигурацию (формулу) азота*; это *p-элемент*, поскольку последний распределяемый электрон попал на *p-орбиталь*.

Более подробную информацию дают *графические электронные конфигурации (формулы)*, где орбитали изображают в виде клеточек, в которых может быть либо один, *неспаренный*, либо два, *спаренных*, электрона. Изобразим с помощью такой формулы тот же азот:

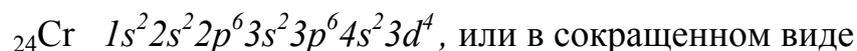


Графическая конфигурация несет дополнительную информацию, которая выражается **правилом Хунда**: *одинаковые орбитали (в нашем случае это – p-орбитали) заполняются сначала по одному (неспаренному) электрону, затем к ним подселяются вторые электроны с противоположным спином – электроны спариваются*.

В нашем примере с азотом во внешнем, втором слое имеется 2 спаренных и 3 неспаренных электрона.

Атом хрома ${}_{24}\text{Cr}$

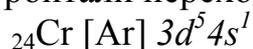
Здесь нужно распределить 24 электрона в 4 слоях. В соответствии с рядом (7.9) получается следующая электронная конфигурация:



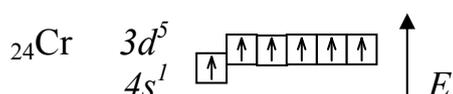
Здесь в квадратных скобках записана электронная конфигурация полностью заполненного предыдущего слоя для предшествующего благородного газа, в данном случае аргона. Отметим еще одну особенность записи электронных конфигураций. Обычно орбитали записывают не в порядке возрастания их энергии, а в порядке удаления от ядра. Тогда электронная формула для хрома переписется в следующем виде:



В случае атома хрома следует учитывать еще одну особенность. Благодаря тому, что энергии $3d$ и $4s$ -орбиталей очень близки, нахождение на $4s$ -орбитали одного неспаренного, а не двух спаренных электронов становится энергетически более выгодным, и электронная конфигурация принимает вид (электрон из $4s$ -орбитали переходит в $3d$ -орбиталь):



или в графической интерпретации:



Подобные аномалии при заполнении электронных оболочек проявляют еще несколько d -элементов, такие, например, как медь, молибден, платина, золото и некоторые другие.

Анализ заполнения электронных оболочек элементов в таблице Менделеева приводит к следующему важному выводу: с *ростом порядкового номера элемента строение внешней электронной оболочки в каждом периоде повторяется*.

Другими словами, количество электронов во внешнем слое периодически повторяется, а от него зависят свойства вещества. И тогда смысл периодического закона Менделеева можно выразить следующей фразой: *свойства химических элементов и их соединений зависят от строения внешней электронной оболочки атомов (которая, в свою очередь, зависит от заряда ядра)*.

Зная, как устроена электронная оболочка атома, мы можем перейти к изучению природы и видов химической связи.

Вопросы для самоконтроля

1. Строение электронных оболочек атома по Бору, основные положения, достоинства и недостатки теории.
2. Смысл первого положения квантовой механики, уравнение Планка. Использование его в модели Бора.
3. Смысл второго положения квантовой механики, уравнение волны частицы Де Бройля, соотношение неопределенностей Гейзенберга, понятие орбитали.
4. Уравнение Шредингера, волновая функция Ψ как решение этого уравнения.
5. Структура функции Ψ , какие квантовые числа появляются при ее решении?
6. Квантовые числа, их физический смысл, как они взаимосвязаны и какие значения могут принимать?
7. Какие квантовые числа и каким образом влияют на размер атома, форму и положение орбитали?
8. Последовательность заполнения электронами оболочек атома.
9. Принцип распределения электронов в атоме по слоям и подслоям, связь с таблицей Менделеева.
10. Связь таблицы Менделеева с электронно-графическими конфигурациями элементов. Показать на примере атома азота, серы, хрома.
11. Напишите электронно-графические конфигурации (формулы) элементов с порядковыми номерами 9, 28, 17 и 29. Учтите, что у последнего происходит провал одного $4s$ - электрона на $3d$ - подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
12. Какое максимальное число электронов могут занимать s -, p -, d - и f - орбитали данного энергетического уровня? Почему?
13. Написать электронно-графические конфигурации Cs и Au, к каким электронным семействам они относятся, в чем их сходство и различие?
14. Написать электронные и электронно-графические конфигурации элементов № 23 и № 33, определить семейство, подчеркнуть валентные электроны. Для последнего электрона написать значения четырех квантовых чисел.
15. Значения какого квантового числа определяют количество s -, p -, d - и f - орбиталей в электронном слое? Сколько всего s -, p - и d - электронов в атоме кобальта?

7.2. Химическая связь

Химическая связь образуется в том случае, когда внешние незавершенные слои вступающих в реакцию атомов завершаются; при этом возможны три варианта:

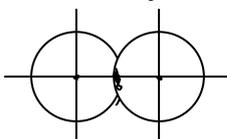
- 1) атомы *обобществляют* внешние электроны, заполняя полностью свои внешние слои;
- 2) атом *отдает* внешние электроны, полностью оголяя внешний слой;
- 3) атом *принимает* во внешний слой электроны до полного комплекта (8 штук).

Вспомним попутно, что в образовании связи участвуют внешние (валентные) электроны и число валентных электронов определяет *валентность* атома.

С учетом записанного выше определения связи можно выделить три ее основных типа: *ковалентная* связь (неполярная, полярная, донорно-акцепторная), *ионная* связь, *водородная* связь и *металлическая* связь. Рассмотрим их последовательно.

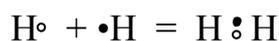
7.2.1. Ковалентная связь

В случае ковалентной связи реализуется первый вариант – происходит обобществление внешних электронов атомов. В этом случае говорят, что ковалентная связь образуется по *обменному* механизму. В качестве примера проследим образование молекулы водорода H_2 : два атома водорода сближаются, их шарообразные *s*-орбитали *перекрываются*, образуя ковалентную связь:



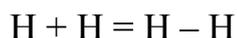
Она называется по типу образовавших ее орбиталей *s-s* связью. В какой-то момент времени каждый из атомов имеет заполненную для первого слоя оболочку $1s^2$.

В формулах химических соединений связь изображают трояко. Во-первых, отображают число внешних электронов атомов (с помощью, например, точек и кружков):

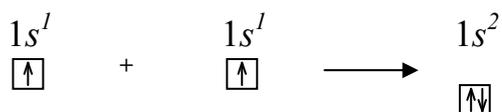


Такой тип записи называют *электронной формулой соединения*. Здесь образовалась обобществленная (поделенная, или связывающая) пара электронов. *Одна* поделенная пара электронов всегда образует *одну* (одинарную) ковалентную связь.

Если поделенную пару электронов заменить черточкой, то мы получим второй вариант записи связи в виде *структурной формулы соединения*:

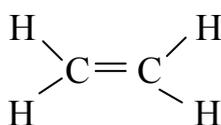


И, наконец, третий вариант записи – через *квантовые ячейки*:

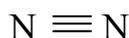


Энергетический уровень молекулы H_2 ниже энергии атомов H (молекула устойчивее атомов), поэтому ячейка молекулы на схеме нарисована ниже ячеек атомов.

Мы рассмотрели пример одинарной ковалентной связи. В соединениях можно встретить также кратные связи, это *двойные* и *тройные* связи:



– в молекуле этилена атомы углерода соединены двойной связью (обобществлены две электронные пары)



– в молекуле азота атомы соединены тройной связью (обобществлены три пары электронов)

Отметим, что чем выше кратность, тем прочнее связь. Вот почему молекула азота с трудом вступает в химические реакции.

Виды ковалентной связи

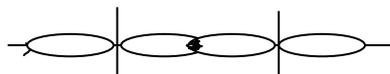
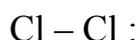
Неполярная связь – она образуется атомами, у которых зона перекрытия орбиталей *равноудалена* от обоих ядер. Это происходит в том случае, если размеры атомов и заряды их сердцевин одинаковы.

Заряд сердцевины определяется как сумма заряда ядра и зарядов внутренних (без внешних) электронов. Например, для атома хлора, у которого во внешнем слое находится 7 электронов, заряд сердцевины равен:

$$Z^c(\text{Cl}) = Z + (Z_e - Z_{e_{\text{вн}}}) = 17 + (-17 + 7) = +7$$

Иными словами, заряд сердцевины всегда положителен и равен по абсолютной величине суммарному заряду электронов, находящихся во внешнем, незавершенном слое. Заряд сердцевины численно равен номеру группы, в которой находится элемент.

Обычно неполярная связь возникает в молекуле, образованной одинаковыми атомами. Примером может служить рассмотренная нами s-s связь в молекуле водорода. Другой пример – это перекрытие p-орбиталей и возникновение p-p связи в молекуле хлора:

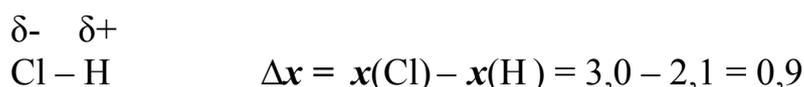
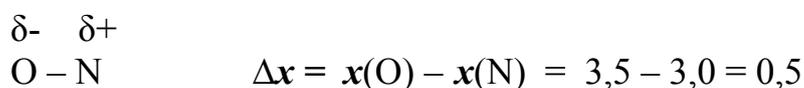
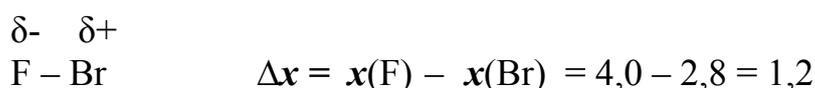


О виде ковалентной связи очень удобно судить по относительной электроотрицательности χ связанных между собой атомов. Если $\chi_A \approx \chi_B$, то в молекуле $A - B$ мы имеем неполярную связь.

Полярная связь – ее образуют атомы, разные по размеру или имеющие разные заряды сердцевин. При этом электроотрицательность образующих ее атомов различна, но разность не превышает двух:

$$x_A \neq x_B; \quad \Delta x < 2$$

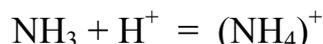
Атом с меньшим размером и большим зарядом сердцевин притягивает поделенную пару электронов *ближе* к своему ядру, у него появляется частичный отрицательный заряд, обозначаемый δ^- . Для сохранения электронейтральности молекулы другой атом вынужден иметь частичный положительный заряд δ^+ . В результате этого связь становится полярной. Приведем некоторые примеры:



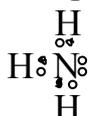
Судя по величине Δx , здесь наиболее полярна связь F – Br.

Как видим, полярная и неполярная ковалентные связи реализуются по обменному механизму: обобществляются электроны связываемых атомов. Существует, однако, еще один механизм образования ковалентной связи, который мы сейчас и рассмотрим.

Донорно-акцепторная (координационная) связь. В этом виде ковалентной связи сразу *два* электрона одного атома занимают пустующую орбиталь другого атома. Атом, поставляющий электронную пару, называется *донором*, а атом, к которому эта пара перемещается – *акцептором*. Происходит смещение электронной пары, это делает связь полярной. Рассмотрим возникновение связи на примере образования катиона аммония $(\text{NH}_4)^+$:

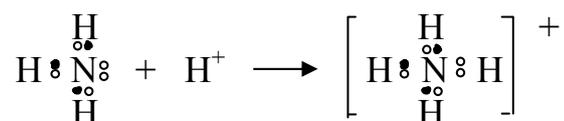


Молекула аммиака образовалась обобществлением во внешнем слое трех *p*- электронов атома азота и трех *s*-электронов, пришедших от трех атомов водорода, что может быть представлено следующей электронной формулой:



В ней три электронные пары образуют связи N – H, а четвертая пара внешних электронов (они в формуле не заштрихованы) принадлежит только атому азота. Эта пара занимает дополнительно пустующую *1s*-

орбиталь катиона водорода, образуя с ним связь, четвертую по счету. В результате получается катион аммония:



Таким образом, азот в катионе аммония является четырехвалентным, и все четыре связи в нем равноценны – электронная плотность, а, следовательно, и заряд, равномерно распределилась между всеми атомами. Отметим, что донором в возникшей координационной связи служит атом азота – он отдает электроны в орбиталь акцептора – катиона водорода.

Свойства ковалентной связи

Они характеризуются четырьмя параметрами: длиной, энергией, насыщенностью и направленностью.

Длина – это расстояние между ядрами атомов, которые вступили в связь. Чем короче длина связи, тем крепче удерживаются атомы.

Энергия связи – она характеризуется количеством энергии (как правило, в *кДж/моль*) которое необходимо затратить для ее разрыва. Чем меньше длина связи, тем больше ее энергия. С ростом кратности связи ее энергия увеличивается. Рассмотрим для примера молекулы хлора, водорода и азота:

	Cl – Cl	H – H	N ≡ N
Длина связи, <i>нм</i>	0,20	0,07	0,01
Энергия связи, <i>кДж/моль</i>	242	436	946

Насыщенность. Атом может образовать ограниченное число ковалентных связей. В случае образования по *обменному* механизму количество их не превышает *четырёх*. Число связей может быть больше только в том случае, если дополнительно возможен донорно-акцепторный механизм их образования.

Направленность. Это свойство ковалентной связи заслуживает более подробного обсуждения, поскольку определяет *форму* образующейся молекулы, которая может быть линейной, плоской и объемной.

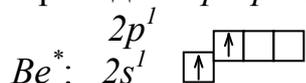
Линейная форма. Она присуща не только двухатомным, но некоторым трехатомным и даже четырехатомным молекулам. Известно, что молекула хлорида бериллия имеет линейную структуру: Cl – Be – Cl.

Почему?

Как установил американский химик Лайнус Полинг, при образовании большого числа молекул происходит *гибридизация* разнородных орбиталей внешнего слоя: с целью уменьшения общей

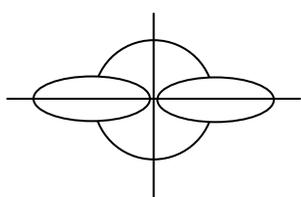
энергии молекулы в составляющих ее атомах происходит объединение орбиталей – они гибридизируются, меняя свою форму.

В случае хлорида бериллия происходит следующее. В основном состоянии атом бериллия имеет конфигурацию: $Be\ 1s^2 2s^2$, но в реакцию он вступает обычно в возбужденном состоянии (энергия, затраченная на возбуждение, с лихвой перекрывается энергией реакции): один $2s$ -электрон переходит в p -орбиталь:

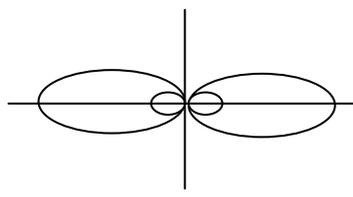
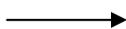


то есть, во внешнем слое он имеет одну s - и одну p -орбиталь.

В результате гибридизации они сливаются вместе, образуя две sp -орбитали в виде объемных асимметричных восьмерок, которые далее реагируют с p -орбиталями двух атомов хлора:

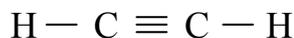


s -орбиталь и p -орбиталь

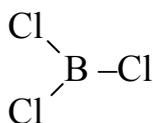


две sp -орбитали, направлены в противоположные стороны

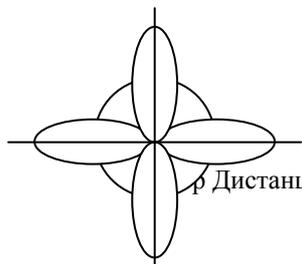
Примером четырехатомной линейной молекулы может служить молекула ацетилена:



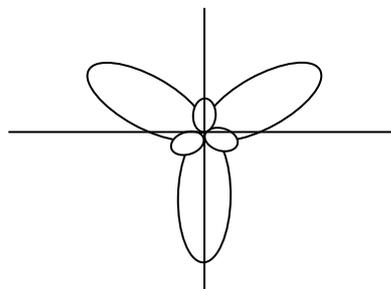
Плоская форма. Она реализуется при гибридизации одной s - и двух p -орбиталей внешнего слоя атома с образованием трех sp^2 -орбиталей (читается эс пэ два орбиталь), расположенных под углом 120° по отношению друг к другу. Плоскую форму имеет молекула хлорида бора:



Как и в случае с атомом бериллия, атом бора вступает в реакцию в возбужденном состоянии: один электрон переходит из $2s$ -орбитали в $2p$ -орбиталь. Таким образом, во внешнем слое бора находится один электрон на s -орбитали и два электрона на p -орбиталях. Эти три орбитали преобразуются в три гибридные равноценные sp^2 -орбитали в виде объемных асимметричных восьмерок:



р Дистанционного Образования

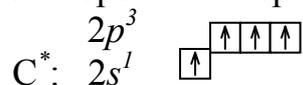


одна s -орбиталь и
две $2p$ -орбитали

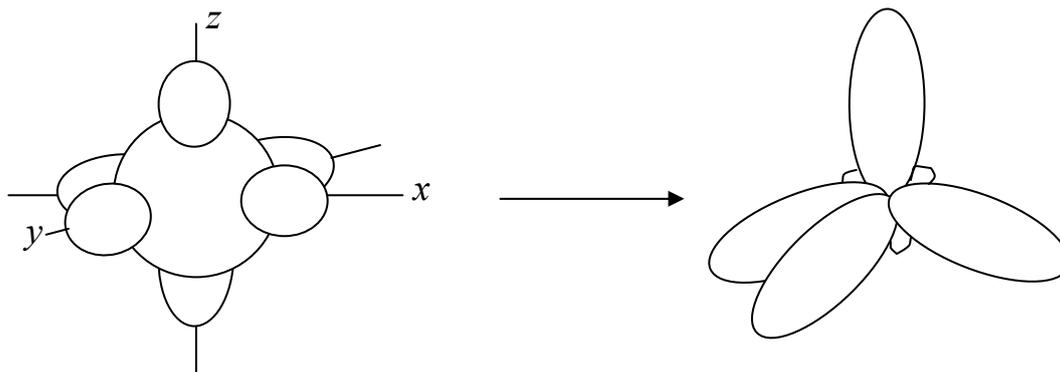
три sp^2 -орбитали, расположены
под углом 120° друг к другу

С этими гибридными орбиталями реагируют p -орбитали трех атомов бора, давая плоскую молекулу BCl_3 .

Объемная форма. Ее определяет sp^3 – гибридизация. Рассмотрим в качестве примера молекулу метана CH_4 . Здесь, как и в случае с атомом бериллия или бора, атом углерода находится в возбужденном состоянии: один электрон из $2s$ -орбитали перешел в $2p$ -орбиталь:



Одна s -орбиталь и три p -орбитали внешнего слоя гибридизируются, создавая четыре равноценные sp^3 -орбитали, также похожие по форме на объемную асимметричную восьмерку:



одна s -орбиталь и
три p -орбитали

четыре sp^3 -орбитали, концы их
располагаются в углах тетраэдра

Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в молекуле метана CH_4 , а также в молекуле CCl_4 и других, где углерод связан с четырьмя одинаковыми атомами или одинаковыми функциональными группами, например, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. Связи направлены под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу – $109^\circ 28'$. (Углы между связями называют *валентными*).

Рассмотрим другие примеры sp^3 -гибридизации.

Молекула аммиака NH_3 фактически имеет вид пирамиды. Здесь только три sp^3 -орбитали связаны с тремя атомами водорода, а на четвертой находится неподделенная пара электронов. Она оказывает отталкивающее действие на связи водорода и азота, в результате чего тетраэдр искажается, валентные углы уменьшаются до $107,3^\circ$. (Взаимное отталкивание sp^3 -орбиталей, несущих атомы водорода невелико, так как заряды электронов

в них скомпенсированы положительными зарядами ядер водорода). Рассмотрим попутно *катион аммония* NH_4^+ . Он, по тем же причинам, что и молекула метана, имеет форму правильного тетраэдра.

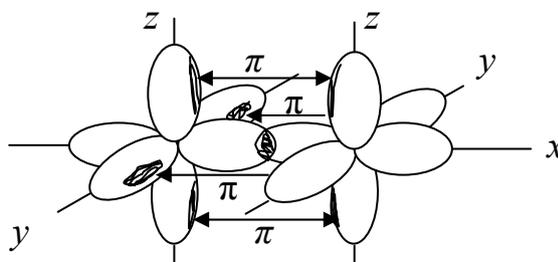
Молекула воды H_2O также имеет четыре sp^3 -орбитали, две из которых заняты атомами водорода, а на двух других расположены неподеленные пары электронов. По сравнению с аммиаком, в этой молекуле проявляется еще более сильное кулоновское отталкивание – валентный угол между связями $O - H$ уменьшается до $104,5^\circ$. Результат гибридизации – молекула воды H_2O имеет не линейную, а угловую форму.

Отметим в заключение, что возможны другие типы гибридизации с участием, например, d -орбиталей. Такие случаи возникают при анализе формы комплексных соединений.

7.2.2. Образование кратных связей

До сих пор мы обсуждали образование одинарных связей. Подытоживая сказанное, можно заключить, что они образуются в случае перекрывания $s - s$ (молекула H_2), $s - p$ (молекула HCl) и $p - p$ (молекула Cl_2) орбиталей и называются соответственно $s-s$ связь, $s-p$ связь и $p-p$ связь. Особенность таких видов связей заключается в том, что *они образуются при перекрывании электронных облаков по линии соединения ядер атомов*. Все такие виды связи называются σ -связями. В общем случае они могут образовываться при перекрывании не только s - и p -электронных облаков, но орбиталей *любых* форм. Помимо перечисленных упомянем в качестве примера существование $s-d$, $d-d$, $f-d$ и других связей.

Обсуждение образования кратных связей удобно провести на примере молекулы азота, при образовании которой не происходит гибридизации орбиталей, и атомы, обладающие конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$ имеют во внешнем слое три неспаренных электрона на трех взаимоперпендикулярных p -орбиталях. По мере сближения атомов по оси, например, x , их две p_x - орбитали перекроются, образуя σ -связь вида $p-p$:



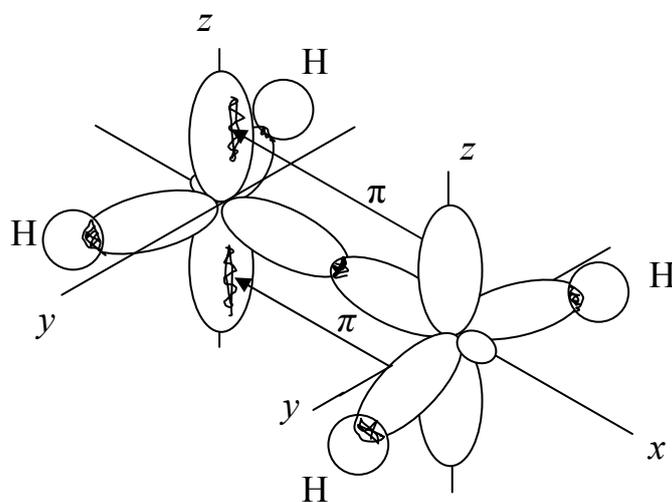
А как перекрываются p -орбитали остальных неспаренных электронов?

Рисунок показывает, что их p -орбитали перекрываются боковыми сторонами, образуя *две* зоны перекрытия, которые расположены в одной

плоскости, но в противоположных сторонах от линии, соединяющей ядра атомов. Такая связь называется π -связью. Их в молекуле азота образовалось две: одна - в плоскости zox и вторая – в плоскости uox .

Таким образом, в молекуле азота имеются три химические связи, которые неодинаковы по своей природе: одна из них σ -связь, а две другие – π -связи, то есть, три черточки в структурной формуле молекулы N_2 оказываются неравноценными.

Разберем теперь связь между атомами углерода в молекуле этилена C_2H_4 . Расчеты показывают, что эта молекула возникает, когда одна s -орбиталь и две p -орбитали атомов углерода образуют три sp^2 -гибридные орбитали, а третья p -орбиталь остается неизменной. Образование связей в этом случае можно представить следующей схемой:



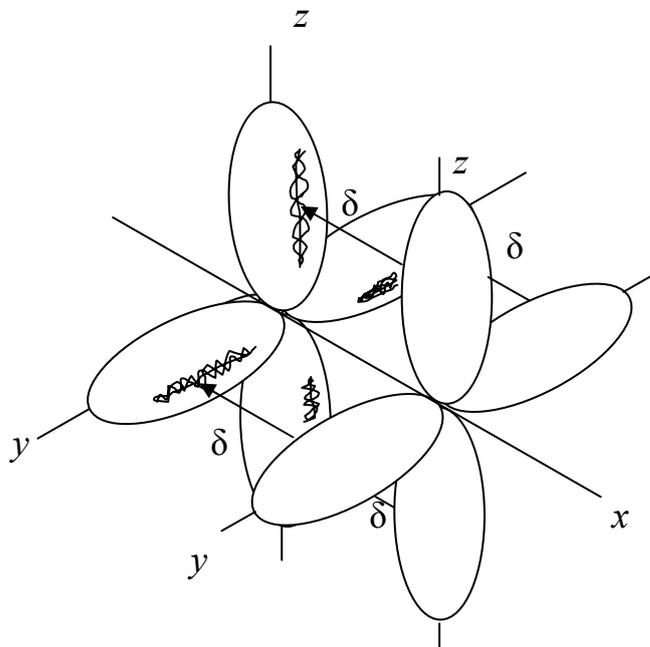
Как видно из схемы, все sp^2 -гибридные орбитали обоих атомов углерода лежат в одной плоскости uox , что определяет плоскую форму молекулы. В каждом атоме одна sp^2 -орбиталь задействована на образование σ -связи с другим атомом углерода, а две остальные – на образование σ -связи с атомами водорода. Негибридизованная p -орбиталь, стоя перпендикулярно плоскости uox , участвует в образовании π -связи. Таким образом, в молекуле этилена C_2H_4 между атомами углерода существуют две неравноценные связи.

Рассмотренные примеры молекул с кратной связью позволяют сделать следующие выводы:

1) в соединении с кратной связью всегда присутствует только *одна* σ -связь, остальные – это π -связи; σ -связь может быть образована перекрыванием орбиталей любой конфигурации, а π -связь – всеми орбиталями за исключением s -орбитали;

2) прочность π -связи всегда меньше прочности σ -связи из-за недостаточно полного перекрывания электронных облаков.

В молекулах, которые образованы из атомов, содержащих d - и f -орбитали, возможно образование δ -связей, имеющих более двух зон перекрывания электронных облаков. Например, две d -орбитали при своем соединении образуют *четыре* зоны перекрывания:



Отметим в заключение, что δ -связь является самой слабой химической связью. Итак, мы рассмотрели ковалентную связь. Остается только добавить, что она существует между атомами *неметаллов*.

7.2.3. Ионная связь

Она представляет собой предельный случай полярной ковалентной связи, так как возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности: $\Delta\chi \approx 2$. Особенно ярко это проявляется в соединениях металл – галоген. Например, в хлориде натрия NaCl , где $\chi(\text{Na}) = 1,01$; $\chi(\text{Cl}) = 2,81$, обобществленная пара электронов уходит настолько далеко от металла, что он фактически теряет свой обобществленный электрон, превращаясь в катион Na^+ , а атом хлора превращается в анион. При этом оба иона принимают законченную внешнюю оболочку, соответствующую благородным газам: катион Na^+ – неону $\text{Ne } 2s^2 2p^6$, анион Cl^- – аргону $\text{Ar } 3s^2 3p^6$.

Противоположно заряженные ионы сильно притягиваются друг к другу – так возникает *ионная связь*. Она характерна для твердого вещества. Здесь каждый ион притягивает к себе множество своих антиподов, и все они образуют не молекулу, а гигантскую *кристаллическую решетку* (молекулу NaCl можно найти только в парообразном состоянии).

В отличие от ковалентной ионная связь реализуется за счет *электростатического притяжения*, поэтому она не обладает ни насыщенностью, ни направленностью.

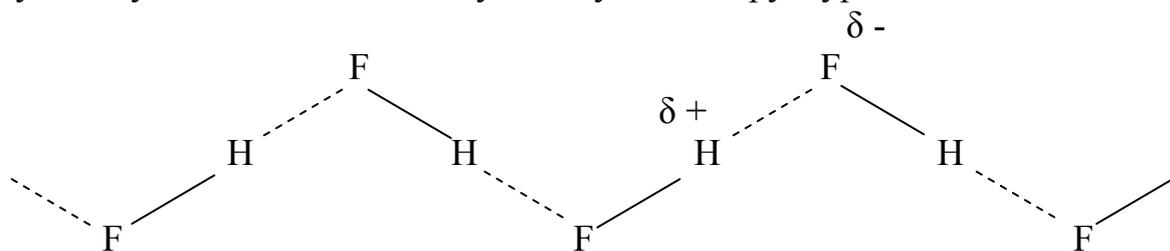
7.2.4. Водородная связь

Если молекула содержит водород и сильно электроотрицательный элемент, то она может образовать с такой же другой молекулой дополнительную связь, правда, значительно менее прочную, чем обычная валентная связь.

Причина возникновения водородной связи заключается в следующем. В упомянутом типе молекулы сильное смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствам. Если рассматривать эту частицу как катион, то есть, протон, то она, во-первых, не имеет электронов и поэтому в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а наоборот притягивается. Во-вторых, она обладает ничтожно малым размером (в тысячи раз меньше любого другого атома или иона), что дает возможность соседнему атому или иону подойти к ней на близкое расстояние.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома – партнера и чем меньше его размеры. Поэтому она характерна прежде всего для соединений фтора ($x = 4,0$) и кислорода ($x = 3,5$), в меньшей степени для азота ($x = 3,0$), и еще в меньшей степени для хлора и серы из-за их больших размеров.

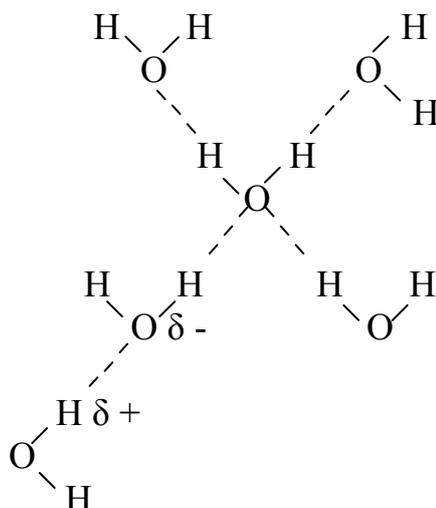
Водородную связь можно назвать дальней родственницей ковалентной связи, поскольку она обладает и *насыщенностью*, и *направленностью*. Рассмотрим в качестве примера водородные связи между молекулами фтороводорода и воды. В парах фтороводорода существуют ассоциаты молекул следующей структуры:



Пунктирными линиями показаны водородные связи, по длине они практически одинаковы с валентными связями. Валентные углы составляют 134° . Обычно ассоциируются четыре молекулы фтороводорода.

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. Лед имеет ажурную структуру, где каждый атом кислорода тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами, а между ними располагаются атомы водорода, два из которых связаны с ним полярной ковалентной связью, а

два остальных – водородными связями. Условно эту структуру можно представить следующим образом:



Из схемы видно, что каждая молекула воды, имея в своем составе два атома водорода и две необобщенные электронные пары в кислороде, может образовать *четыре* водородные связи. Отметим, что длина водородной связи O - - - H в два раза больше, а прочность более, чем на порядок меньше, чем у ковалентной связи O – H.

Наличие водородных связей придает воде уникальные свойства. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10%), что приводит к некоторому сближению молекул и поэтому плотность воды больше плотности льда. Как следствие этого, при ее замерзании мы наблюдаем два эффекта: 1 – образующийся лед плавает по поверхности водоемов и предохраняет оставшуюся воду от полного промерзания, теплоизолируя ее; 2 – замерзшая вода разрывает водопроводную трубу или радиатор автомобиля. Как и другие ассоциированные жидкости, вода имеет завышенные теплофизические характеристики. Например, при отсутствии водородных связей вода кипела бы при температуре около -66^0 , а не при 100^0 , как это наблюдается на самом деле.

Вопрос о природе водородной связи окончательно не решен, но ясно, что здесь играют свою роль и междипольное взаимодействие, и эффект поляризации, и донорно – акцепторный механизм. Напомним в заключение, что эта связь возникает в соединениях, содержащих атомы H, O, C, N и некоторые другие, то есть, она проявляется почти повсеместно, в том числе в живых организмах. Предполагается, что и действие памяти человека связано с хранением информации в конфигурациях с водородными связями.

7.2.5. Металлическая связь

Ее называют родственницей ионной связи, ибо она возникает в твердых телах – металлах и не обладает ни насыщенностью, ни направленностью.

Природа металлической связи такова. Как мы знаем, во внешнем электронном слое металл имеет, как правило, всего 1 – 2 электрона и много пустующих орбиталей. (Если взять, к примеру, атом натрия, то у него во внешнем слое находится один электрон в $3s$ -орбитали (сюда может подселиться еще один электрон) и две пустующие орбитали: $3p$ и $3d$). При сближении свободные орбитали соседних атомов перекрываются, давая возможность путешествовать внешним электронам между всеми атомами рассматриваемого куска металла. Структуру металла можно представить себе в виде каркаса решетки, состоящего из катионов, который погружен в «электронный газ». Металлическая связь *делокализована*, этим объясняется пластичность и ковкость металлов.

Вопросы для самоконтроля

1. Условие образования химической связи, валентность и валентные электроны.
2. неполярная и полярная ковалентная связь, электроотрицательность как признак полярности, пояснить на примерах.
3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи, пояснить на примере, указать донор и акцептор.
4. Свойства ковалентной связи: длина, энергия, насыщенность и направленность.
5. Гибридизация орбиталей, привести примеры линейной, плоской и объемной форм молекул как следствие гибридизации орбиталей.
6. кратные связи, условия образования, пояснить на примере. Что такое σ , π и δ -связи, их свойства.
7. Ионная связь как предельный случай полярной ковалентной связи, ее свойства, привести примеры.
8. Водородная и металлические связи как разновидности ионной связи, их природа и свойства. Привести примеры.
9. Сколько неспаренных электронов имеет хлор в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?
10. Какая из молекул: HCl , HBr или HI имеет наибольший дипольный момент? Почему? Составить электронную формулу молекулы аммиака.
11. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Почему форма молекулы BF_3 плоская?
12. Составьте электронные формулы молекул Cl_2 , H_2S , CCl_4 . В каких из этих молекул связь является полярной и почему? Почему молекула H_2S имеет угловую форму?

Мы рассмотрели основные аспекты строения оболочки атома и попытались понять на этой основе, как связаны между собой атомы в молекуле, образуя простые и сложные вещества. Знание этого раздела помогает глубже разобраться в свойствах и химических превращениях веществ, а также при изучении других разделов курса общей химии, таких как энергетика и направление химических реакций, скорость химических реакций и химическое равновесие, растворы, окислительно-восстановительные реакции и электрохимия.

8. Рекомендуемая литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия.– М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия.– М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии.– М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 240 с.

9. Приложение

Таблица 1

Стандартная энтальпия (теплота) образования ΔH_{298}^0 , энтропия S_{298}^0 и энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0 некоторых веществ.

Вещество	ΔH_{298}^0 , Дж /моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^0 кДж/моль
1	2	3	4
Al ₂ O ₃ (к.)	— 1676,0	50,9	— 1582,0
C (графит)	0,0	5,7	0,0
CCl ₄ (ж.)	— 135,4	214,4	— 64,6
CH ₄ (г.)	— 74,9	186,2	— 50,8
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г.)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г.)	— 89,7	229,5	— 32,9
C ₆ H ₆ (ж.)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (ж.)	— 277,6	160,7	— 174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	— 1273	—	— 919,5
CO (г.)	— 110,5	197,5	— 137,1
CO ₂ (г.)	— 393,5	213,7	— 394,4
CaCO ₃ (к.)	— 1207,0	88,7	— 1127,7
CaF ₂ (к.)	— 1214,6	68,9	— 1161,9
CaO (к.)	— 635,5	39,7	— 604,2
Ca(OH) ₂ (к.)	— 986,6	76,1	— 896,8
Cl ₂ (г.)	0,0	222,9	0,0
Cl ₂ O (г.)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г.)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	—	—
Cr ₂ O ₃ (к.)	— 1440,6	81,2	— 1050,0
CuO (к.)	— 162,0	42,6	— 129,9
FeO (к.)	— 264,8	60,8	— 244,3
Fe ₂ O ₃ (к.)	— 822,2	87,4	— 740,3
Fe ₃ O ₄ (к.)	— 1117,1	146,2	— 1014,2
H ₂ (г.)	0,0	130,5	0,0
HBr (г.)	— 36,3	198,6	— 53,3
HCN (г.)	135,0	113,1	125,5
HCl (г.)	— 92,3	186,8	— 95,2
HF (г.)	— 270,7	178,7	— 272,8
HI (г.)	26,6	206,5	1,8
HN ₃ (ж.)	294,0	328,0	238,8

Продолжение табл.1

1	2	3	4
H ₂ O (г.)	— 241,8	188,7	— 228,6
H ₂ O (ж.)	— 285,8	70,1	— 237,3
H ₂ S (г.)	— 21,0	205,7	— 33,8
KCl (к.)	— 435,9	82,6	— 408
KClO ₃ (к.)	— 391,2	143,0	— 289,9
MgCl ₂ (к.)	— 641,1	89,9	— 591,6
Mg ₃ N ₂ (к.)	— 461,1	87,9	— 400,9
MgO (к.)	— 601,8	26,9	— 569,6
N ₂ (г.)	0,0	191,5	0,0
NH ₃ (г.)	— 46,2	192,6	— 16,7
NH ₄ NO ₂ (к.)	— 256	—	—
NH ₄ NO ₃ (к.)	— 365,4	151,0	— 183,8
N ₂ O (г.)	82,0	219,9	104,1
NO (г.)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г.)	33,5	210,2	51,5
N ₂ O ₄ (г.)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (к.)	— 42,7	178,0	114,1
NiO (к.)	— 239,7	38,0	— 211,6
O ₂ (г.)	0,0	205,0	0,0
OF ₂ (г.)	25,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃ (к.)	— 820	173,5	—
P ₂ O ₅ (к.)	— 1492	114,5	— 1348,8
PbO (к.)	— 219,3	66,1	— 189,1
PbO ₂ (к.)	— 276,6	74,9	— 218,3
SO ₂ (г.)	— 296,9	248,1	— 300,2
SO ₃ (г.)	— 395,8	256,7	— 371,2
SiCl ₄ (ж.)	— 687,8	239,7	—
SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (кварц)	— 910,9	41,8	— 856,7
SnO (к.)	— 286,0	56,5	— 256,9
SnO ₂ (к.)	— 580,8	52,3	— 519,3
Ti (к.)	0,0	30,6	0,0
TiCl ₄ (ж.)	— 804,2	252,4	— 737,4
TiO ₂ (к.)	— 943,9	50,3	— 888,6
WO ₃ (к.)	— 842,7	75,9	— 763,9
ZnO (к.)	— 350,6	43,6	— 320,7

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит		K	$pK = -\lg K$
Азидоводород HN_3		$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59
Азотистая кислота HNO_2		$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Аммония гидроксид NH_4OH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Борная кислота (орто) H_3BO_3 ,	K_1	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Бромноватистая кислота HOBr		$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Водорода пероксид H_2O_2 ,	K_1	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Кремниевая кислота H_2SiO_3 ,	K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
Муравьиная кислота HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Селенистая кислота H_2SeO_3 ,	K_1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
	K_2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
Селеноводород H_2Se ,	K_1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11
Серная кислота H_2SO_4 ,	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3 ,	K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводород H_2S ,	K_1	$6 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	14
Теллуристая кислота H_2TeO_3 ,	K_1	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
	K_2	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
Угольная кислота H_2CO_3	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная кислота CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорноватистая кислота HOCl		$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,3
Хлоруксусная кислота CH_2ClCOOH		$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Фосфорная кислота (орто) H_3PO_4 ,	K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
	K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтороводород HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Циановодород HCN		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,	K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
	K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 3

Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25 °С

Электролит	<i>ПР</i>	Электролит	<i>ПР</i>
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 4

Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах при 25 °С

Элемент	Электродный процесс	$\varphi^\circ, В$
1	2	3
Ag	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,8
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al} + 3e^- = \text{Al}^-$	-1,66
Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2] + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,5
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,9
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,21
Br	$\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,4
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
H	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
I	$\text{I}_2(\text{к.}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2(\text{к.}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HOI} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2(\text{к.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,6
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51

Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \bar{e} = 4\text{OH}^-$	0,4
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
P		
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2 \bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,69
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Pt}$	1,19
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,17
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Se	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,4
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2 \bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,15
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76

Таблица 5

Названия важнейших кислот и их солей

Кислота	Названия	
	кислоты	соли
1	2	3
HAlO_2	Метаалюминиевая	Метаалюминат
HAsO_3	Метамышьяковая	Метаарсенат
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
HAsO_2	Метамышьяковистая	Метаарсенит
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая	Ортоарсенит
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводород	Бромид
HOBr	Бромноватистая	Гипобромит
HBrO_3	Бромноватая	Бромат
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодород	Цианид
H_2CO_3	Угльная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
HCl	Хлороводород	Хлорид
HOCl	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
HCrO_2	Метахромистая	Метахромит
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовая	Дихромат
HI	Йодоводород	Йодид
HOI	Йодноватистая	Гипойодит
HIO_3	Йодноватая	Йодат
HIO_4	Йодная	Перйодат
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат

Продолжение табл.5

H_2MoO_4	Молибденовая	Молибдат
HN_3	Азидоводород (азотистоводородная)	Азид
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
$H_4P_2O_7$	Двухфосфорная (пирофосфорная)	Дифосфат (пирофосфат)
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_3PO_2	Фосфорноватистая	Гипофосфит
H_2S	Сероводород	Сульфид
$HSCN$	Родановодород	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$H_2S_2O_3$	Тиосерная	Тиосульфат
$H_2S_2O_7$	Двусерная (пиросерная)	Дисульфат (пиросульфат)
$H_2S_2O_8$	Пероксодвусерная (надсерная)	Пероксодисульфат (персульфат)
H_2Se	Селеноводород	Селенид
H_2SeO_3	Селенистая	Селенит
H_2SeO_4	Селеновая	Селенат
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикат
HVO_3	Ванадиевая	Ванадат
H_2WO_4	Вольфрамовая	Вольфрамат