

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Л.М. Смолова

**РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ
ЗАНЯТИЯМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 54(076.5)
ББК 24.1я73
С51

Смолова Л.М.

С51 Руководство к практическим занятиям по общей химии: учебное пособие / Л.М. Смолова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 152 с.

В пособии представлены методические материалы по курсу химии в соответствии с ГОСТами. Помимо теоретического материала, в каждом разделе приведены примеры решения задач и упражнения, которые помогут студентам при подготовке к экзамену и выполнении индивидуальных домашних заданий.

Предназначено для студентов всех специальностей и направлений, изучающих химию.

УДК 54(076.5)
ББК 24.1я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ
Л.Н. Курина

Доктор химических наук
заведующий кафедрой химии СибГМУ
М.С. Юсубов

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010
© Смолова Л.М., 2010
© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие является составной частью комплексного методического обеспечения по химии для студентов всех специальностей и направлений Томского политехнического университета, изучающих эту дисциплину на 1–2 курсах. В методическое обеспечение кроме этого пособия в настоящее время входят соответствующие “Рабочие программы”, учебные пособия “Неорганическая химия” (для химических специальностей), “Специальные вопросы в курсах химии” (для нехимических специальностей), “Справочник для изучающих общую химию”, сборники задач по общей и неорганической химии и лабораторные практикумы по этим курсам. Созданы и опубликованы тестовые задания, которые используются при оценке знаний и умений, приобретённых студентами. Кроме того, в сети ИНТЕРНЕТ на сайте ТПУ размещены краткие версии учебных пособий, в том числе виртуальные лабораторные работы и пособия по решению химических задач.

В настоящем пособии сжато изложен теоретический материал, приведены решения задач и примеры тестов по дисциплине “Общая химия”, так, чтобы материала было достаточно для подготовки к практическим занятиям, к рубежным контрольным работам и экзаменам.

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Особенность занятий студентов в современном университете – большая самостоятельность при работе над учебным материалом. В курсе химии используются следующие виды занятий и контроля знаний: лекции, практические занятия по решению задач, лабораторные работы. В процессе изучения курса студенты должны выполнить три контрольные работы, каждая из которых охватывает значительную долю материала по всему курсу; сдача зачёта и экзамена по всему курсу в тестовой форме.

При подготовке этого учебного пособия было учтено, что значительная часть студентов, поступивших в университет, не сдают вступительного экзамена по химии и не имеют достаточной подготовки для дальнейшего обучения по этой дисциплине. Для создания возможности преодоления этого недостатка в курсе предусмотрено достаточно подробное изучение вопросов школьного курса – основных (исходных) понятий и законов, которые относятся к разделу “Состав вещества”.

Изучать курс нужно по темам в соответствии с программой. Рекомендуется решить задачи и упражнения перед практическим занятием, с

тем, чтобы на нём или на консультации преодолеть непонимание и исправить ошибки. На практических занятиях проводится разбор наиболее важных и трудных вопросов темы и проводится тестирование уровня усвоения материала студентами.

Тема “Номенклатура и классы неорганических соединений” предназначена в помощь тем, кто по каким-либо причинам не полностью освоил курс химии в школе или другом среднем учебном заведении и хочет сделать это достаточно быстро. Рассматриваемые в данном разделе вопросы соответствуют школьному курсу химии и являются базовыми для дальнейшего изучения курса химии в университете.

Номенклатура и классы неорганических соединений

1. Химические формулы. Валентность

Химическая формула отражает состав (структуру) химического соединения или простого вещества. Например, H_2O – два атома водорода соединены с атомом кислорода. Химические формулы содержат также некоторые сведения о структуре вещества: например, $Fe(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ – в этих формулах указаны некоторые устойчивые группировки (OH , SO_4), которые входят в состав вещества – его молекулы, формульной или структурной единицы (ФЕ или СЕ).

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

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

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

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

Стехиометрическая валентность. Количественный подход к определению валентности оказался возможным после установления понятия «эквивалент» и его определения по закону эквивалентов. Основыва-

ясь на этих понятиях можно ввести представление о **стехиометрической валентности** - это число эквивалентов, которое может к себе присоединить данный атом, или - число эквивалентов в атоме. Эквиваленты определяются по количеству атомов водорода, то и $V_{\text{стх}}$ фактически означает число атомов водорода (или эквивалентных ему частиц), с которыми взаимодействует данный атом.

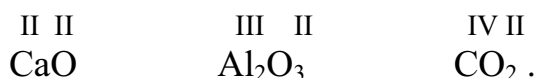
$$V_{\text{стх}} = Z_{\text{В}} \quad \text{или} \quad V_{\text{стх}} = \frac{A}{M_{\text{э}}}. \quad (1.1)$$

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

Эквивалент водорода равен 1, поэтому для элементов в приведенных ниже соединениях $Z_{\text{В}}(\text{Cl}) = 1$, $Z_{\text{В}}(\text{O}) = 2$, $Z_{\text{В}}(\text{N}) = 3$, а $Z_{\text{В}}(\text{C}) = 4$. Численное значение стехиометрической валентности принято обозначать римскими цифрами:



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



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

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

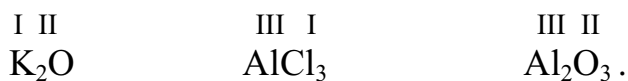
1. Пишут рядом химические символы элементов, которые входят в состав соединения: KO AlCl AlO ;

2. Над символами химических элементов проставляют их валентность:



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

4. Делением наименьшего общего кратного на валентность соответствующего элемента находят индексы:



Пример 1. Составить формулу оксида хлора, зная, что хлор в нем семивалентен, а кислород - двухвалентен.

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

Формула оксида – Cl_2O_7 .

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

$$\omega = \pm V_{\text{стх}} . \quad (1.2)$$

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

Полезно помнить следующие правила определения степеней окисления.

1. $\omega(\text{H}) = \pm 1$ (. $\omega = +1$ в H_2O , HCl ; . $\omega = -1$ в NaN , CaH_2);
2. F (фтор) во всех соединениях имеет $\omega = -1$, остальные галогены с металлами, водородом и другими более электроположительными элементами тоже имеют $\omega = -1$.
3. Кислород в обычных соединениях имеет $\omega = -2$ (исключения – пероксид водорода и его производные – H_2O_2 или BaO_2 , в которых кислород имеет степень окисления -1 , а также фторид кислорода OF_2 , степень окисления кислорода в котором равна $+2$).
4. Щелочные (Li – Fr) и щелочно-земельные (Ca – Ra) металлы всегда имеют степень окисления, равную номеру группы, то есть $+1$ и $+2$, соответственно;
5. Al, Ga, In, Sc, Y, La и лантаноиды (кроме Ce) – $\omega = +3$.
6. Высшая степень окисления элемента равна номеру группы периодической системы, а низшая = (№ группы – 8). Например, высшая $\omega(\text{S}) = +6$ в SO_3 , низшая $\omega = -2$ в H_2S .
7. Степени окисления простых веществ приняты равными нулю.
8. Степени окисления ионов равны их зарядам.
9. Степени окисления элементов в соединении компенсируют друг

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

Пример 2. Определить степень окисления хрома в соли K_2CrO_4 и в ионе $Cr_2O_7^{2-}$.

Решение. Принимаем $\omega(K) = +1$; $\omega(O) = -2$. Для структурной единицы K_2CrO_4 имеем:

$$2 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0, \quad \text{отсюда} \quad X = \omega(Cr) = +6.$$

Для иона $Cr_2O_7^{2-}$ имеем: $2 \cdot X + 7 \cdot (-2) = -2$, $X = \omega(Cr) = +6$.

То есть степень окисления хрома в обоих случаях одинакова.

Пример 3. Определить степень окисления фосфора в соединениях P_2O_3 и PH_3 .

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

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

Пример 4. Напишите формулы оксидов, которые можно получить при термическом разложении перечисленных ниже гидроксидов:



Решение. H_2SiO_3 – определим степень окисления кремния: $\omega(H) = +1$, $\omega(O) = -2$, отсюда: $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$. $\omega(Si) = X = +4$. Составляем формулу оксида – SiO_2 .

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

H_3AsO_4 – степень окисления мышьяка в кислоте: $3 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0$. $X = \omega(As) = +5$. Таким образом, формула оксида – As_2O_5 .

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

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

Большинство элементов имеют по несколько степеней окисления.

Рассмотрим, как с помощью таблицы Д.И. Менделеева можно определить основные степени окисления элементов.

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

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

2. У элементов IV–VI групп, кроме положительной степени окисления, соответствующей номеру группы, и отрицательной, равной разности между числом 8 и номером группы, существуют еще промежуточные степени окисления, обычно отличающиеся между собой на 2 единицы.

Для IV группы степени окисления, соответственно, равны +4, +2, -2, -4; для элементов V группы соответственно -3, -1 +3 +5; и для VI группы - +6, +4, -2.

3. У элементов VII группы существуют все степени окисления от +7 до -1, различающиеся на две единицы, т. е. +7, +5, +3, +1 и -1. В группе галогенов выделяется фтор, который не имеет положительных степеней окисления и в соединениях с другими элементами существует только в одной степени окисления -1. (Имеется несколько соединений галогенов с четными степенями окисления: ClO, ClO₂ и др.)

У элементов **побочных подгрупп** нет простой связи между устойчивыми степенями окисления и номером группы. У некоторых элементов побочных подгрупп устойчивые степени окисления следует просто запомнить. К таким элементам относятся:

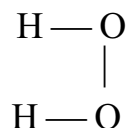
Cr (+3 и +6), Mn (+7, +6, +4 и +2), Fe, Co и Ni (+3 и +2), Cu (+2 и +1), Ag (+1), Au (+3 и +1), Zn и Cd (+2), Hg (+2 и +1).

Для составления формул трех- и многоэлементных соединений по степеням окисления необходимо знать степени окисления всех элементов. При этом количество атомов элементов в формуле определяется из условия равенства суммы степеней окисления всех атомов заряду формульной единицы (молекулы, иона). Например, если известно, что в незаряженной формульной единице имеются атомы K, Cr и O со степенями окисления равными +1, +6 и -2 соответственно, то этому условию будут удовлетворять формулы K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, K₂Cr₃O₁₀ и многие другие; аналогично этому иону с зарядом -2, содержащему Cr⁺⁶ и O⁻² будут соответствовать формулы CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, Cr₃O₁₀²⁻, Cr₄O₁₃²⁻ и т.д.

2. Координационная (структурная) валентность или координационное число $V_{к.ч.}$ - определяет число соседних атомов. Например, в молекуле SO₃ у серы число соседних атомов кислорода равно 3 и $V_{к.ч.} = 3$, $V_{стх} = V\bar{e} = 6$.

3. Электронная валентность $V\bar{e}$ - число химических связей, образуемых данным атомом.

Например, в молекуле H₂O₂



$$V_{стх}(\text{O}) = 1, V_{к.ч.}(\text{O}) = 2, V\bar{e}(\text{O}) = 2$$

То есть, имеются химические соединения, в которых стехиометрическая и электронная валентности не совпадают; к ним, например, относятся и комплексные соединения.

Координационная и электронная валентности более подробно рассматриваются в темах “Химическая связь” и “Комплексные соединения”.

2. Номенклатура

В настоящее время принято пользоваться номенклатурой, рекомендованной IUPAC (ИЮПАК) в 1961г (Международный союз теоретической и прикладной химии). В основе этой номенклатуры – разделение элементов на электроположительные и электроотрицательные (катионы и анионы): в формулах сначала записывают катион, потом – анион, элементы располагают в порядке увеличения электроотрицательности.

Исключением из этого правила является использование в формулах устойчивых группировок, радикалов и традиционных формул (OH^\bullet , NH_3 , N_2H_4 , $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$; в кислотах на первое место всегда ставят водород, независимо от электроотрицательности других элементов). При построении названий соединений часто исходят из **традиционных названий** кислот и анионов, в которых используются суффиксы, указывающие на степень окисления кислотообразующего элемента: **-н-**, **-ов-**, **-ев** – высшая или единственная степень окисления; **-новат** – промежуточная +5; **-ов-**, **-ист** – промежуточная +3 или +4; **-новатист** – низшая +1.

Кислоты с максимальным содержанием воды в расчете на одну структурную единицу соответствующего оксида имеют приставку **орто-**, а с минимальным – **мета-**(см. табл. 1).

В солях со сложным анионом окончание **-ат** используется при одной степени окисления у кислотообразующего атома соответствующего аниона, **-ит** – при более низкой (из двух), приставка **гипо-** – для низшей степени окисления из трех и более возможных, **пер-** – для самой высокой из четырех возможных. Сохраняются имеющиеся в кислотах приставки мета-, орто-, ди-, три-, тетра- и т. д. У основных солей к аниону добавляется слово **гидроксо-**, а у кислых – **гидро-** (табл.1.1).

Систематические названия веществ по формулам основывается на простых правилах ИЮПАК, имеющих, правда, множество исключений.

1. Названия формул в русском варианте номенклатуры ИЮПАК произносятся справа налево (в английском – наоборот).

2. Для электроотрицательных элементов в соединениях используются чаще всего латинские названия, а для катионов – русские; электроположительные элементы в составе анионов чаще называются по латыни.

3. Количество атомов элемента (или групп атомов) указывается греческими цифрами (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-, и т. д.). Числительное моно- обычно не используется.

4. Для бинарных и псевдобинарных соединений электроотрицательная часть имеет окончания **-ид** (CuS – сульфид меди).

5. Сложные анионы имеют окончания **-ат**; K_2SO_4 – сульфат калия.

6. В названиях высококоординированных частиц атомы или группы атомов, окружающих центральный атом, называют с окончанием **-о**: ($\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ – гексафторокобальтат трикалия).

7. Рекомендуется использовать традиционные (тривиальные) названия веществ, например: NH_3 – аммиак, H_2O – вода (аква), O_3 – озон, H_2O_2 – пероксид водорода, O_2^- – надпероксид-ион, NH_4^+ – аммоний-катион, VO_2^+ – ванадил-катион и др.

Пример 5. Назвать следующие соединения: I_2O_5 , HIO_4 , H_5IO_6 , KIO_3 .

Решение. I_2O_5 – оксид иода (V) или пентаоксиддиоида (рекомендовано первое название);

HIO_4 – метаиодная кислота (традиционное название – по аналогии с хлорной (табл. 1.1));

H_5IO_6 – ортоиодная кислота или гексаоксоиодат пентаводорода;

KIO_3 – традиционное название – иодат калия, систематическое – триоксоиодат калия (рекомендуется первое).

Таблица 1.1.

Названия кислот и анионов их солей

| Кислота | Название кислоты | Название соли |
|-----------------------------------|-------------------|---------------|
| HAlO_2 | Метаалюминиевая | Метаалюминат |
| H_3AlO_3 | Ортоалюминиевая | Ортоалюминат |
| 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 |
| HBr | Бромоводородная | Бромид |
| HBrO | Бромноватистая | Гипобромит |
| HBrO_3 | Бромноватая | Бромат |
| HCOOH | Муравьиная | Формиат |
| CH_3COOH | Уксусная | Ацетат |
| HCN | Циановодородная | Цианид |
| H_2CO_3 | Угольная | Карбонат |
| HCl | Хлороводородная | Хлорид |
| HClO | Хорноватистая | Гипохлорит |
| HClO_2 | Хлористая | Хлорит |
| HClO_3 | Хлорноватая | Хлорат |
| HClO_4 | Хлорная | Перхлорат |
| HCrO_2 | Метахромистая | Метахромит |
| H_3CrO_3 | Ортохромистая | Ортохромит |
| H_2CrO_4 | Хромовая | Хромат |
| $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Двуххромовая | Дихромат |
| HF | Фтороводородная | Фторид |
| HI | Иодоводородная | Иодид |
| HIO_4 | Иодная | Иодат |
| HMnO_4 | Марганцовая | Перманганат |
| HNO_2 | Азотистая | Нитрит |
| HNO_3 | Азотная | Нитрат |
| H_3PO_4 | Ортофосфорная | Ортофосфат |
| HPO_3 | Метафосфорная | Метафосфат |
| H_2S | Сероводородная | Сульфид |
| H_2SO_3 | Сернистая | Сульфит |
| H_2SO_4 | Серная | Сульфат |
| H_2SiO_3 | Метакремниевая | Метасиликат |
| H_4SiO_4 | Ортокремниевая | Ортосиликат |

Пример 6. Написать формулы следующих веществ:

а) пероксосульфат дикалия; б) пертрисульфиддиаммония; в) триоксотисульфат динатрия.

Решение. а) пероксосульфат дикалия – $K_2SO_3(O_2)$ или K_2SO_5 – содержит пероксогруппу O_2^{2-} и серу в высшей степени окисления;

б) пертрисульфиддиаммония – $(NH_4)_2S_3$, содержит цепочку (приставка пер-) из трех атомов серы.

в) $N_2S_2O_3$ – содержит серу в степени окисления -2 (тио-) и серу в высшей степени окисления, то есть в сульфат-ионе один ион O^{2-} заменен на S^{2-} . Это название не рекомендовано правилами ИЮПАК, хотя и отражает состав. Рекомендуются традиционное название – тиосульфат натрия.

3. Классификация неорганических соединений

При классификации необходимо строго придерживаться признаков, по которым она проводится. Простейшим признаком является состав – атомный или элементный. По атомному составу можно выделить одно-, двух- и т. д. атомные (He ; N_2 и CO ; O_3 и NO_2 и т. д., соответственно). То же по элементному составу: одноэлементные (He , N_2); двухэлементные (CO , CO_2) и т.д. Кроме того – по названию (виду) одного из элементов или радикалов, входящих в состав ряда соединений: оксиды, сульфиды, гидроксиды, сульфаты и т. д.

По функциональным признакам неорганические соединения подразделяются на классы в зависимости от характерных функций, выполняемых ими в химических реакциях. Например, широко используется кислотно-основная классификация, связанная с теорией кислот и оснований Аррениуса. В этой теории кислотой называют вещество, которое при диссоциации в воде образует ионы H^+ и анионы, основанием – вещество, образующее при этом ионы OH^- и катионы, при взаимодействии кислоты и основания образуется соль и вода. Таким образом, в соответствии с этой теорией выделяют три группы веществ.

В соответствии с этой же теорией любые сложные вещества могут обладать кислотными, основными или амфотерными свойствами.

Кислотные свойства проявляет вещество, если оно при растворении в воде образует кислоту, а в реакциях с другими веществами отдаёт H^+ , образует анион и присоединяет катион.

Основные свойства – противоположны кислотным.

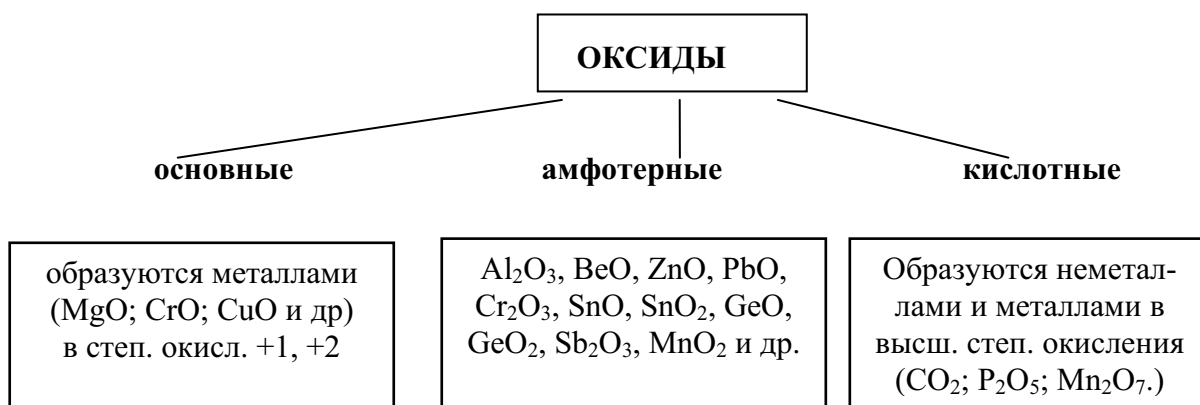
Амфотерность – проявление противоположных свойств одним и тем же веществом (в данном случае и кислотных, и основных).

В качестве примеров приведём классификации оксидов, гидроксидов и фторидов по этому признаку.



Оксиды – это сложные вещества, в состав которых входят атомы кислорода и какого-либо другого элемента ($\text{Э}_x\text{O}_y$). Степень окисления кислорода в оксидах равна -2 . Например, Fe_2O_3 – оксид железа (III); CrO – оксид хрома (II) или оксид хрома (+2).

По химическим свойствам оксиды различают:



Основными оксидами называются такие, которые при взаимодействии с кислотами образуют катион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу оснований (например, оксиду Na_2O соответствует основание NaOH).

Кислотными оксидами называются такие, которые при взаимодействии с основаниями образуют анион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу кислот (например, оксиду P_2O_5 соответствует кислота H_3PO_4 , а оксиду Cl_2O_7 – кислота HClO_4).

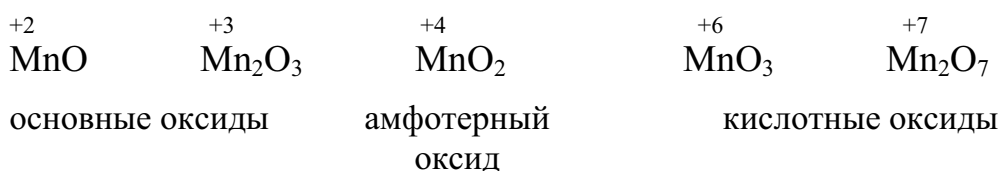
К **амфотерным** оксидам относятся такие, которые взаимодействуют с растворами кислот и оснований с образованием соли и воды. Соединения этих оксидов с водой – гидроксиды – могут иметь как кислотные, так и основные свойства (например, амфотерному оксиду ZnO соответствует основание $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и кислота H_2ZnO_2 – изменением порядка записи атомов в формуле часто подчеркивают функцию соединения).

При взаимодействии кислотных и основных оксидов между собой образуется соль, катион которой принадлежит основному, а анион – кислотному оксиду.

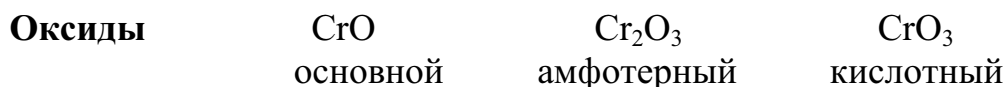
Таким образом, характерной особенностью оксидов является способность их к образованию солей. Поэтому такие оксиды относятся к солеобразующим. Наряду с солеобразующими существуют и **несолеобразующие, или безразличные, оксиды, которые не образуют кислот и солей. Примером могут служить CO, N₂O, NO, .SiO.**

Если элемент образует оксиды в **нескольких степенях окисления**, то амфотерные оксиды разделяют основные и кислотные так, что оксиды, соответствующие **низшим** степеням окисления являются **основными**, а **высшим** – **кислотными**.

Например, марганец образует оксиды:



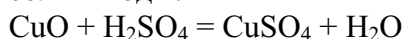
Для хрома характерны степени окисления: +2, +3 и +6.



Химические свойства оксидов

основные

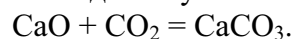
1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:



2. Оксиды активных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочи:

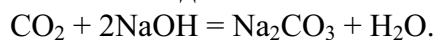


3. Основные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой с образованием соли:



кислотные

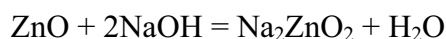
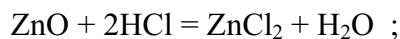
1. Кислотные оксиды взаимодействуют с растворимыми основаниями (щелочами) с образованием соли и воды:



2 Кислотные оксиды взаимодействуют водой с образованием кислот: P₂O₅ + 3H₂O = 2H₃PO₄.

амфотерные

Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями с образованием соли и воды:



По отношению к растворению в воде оксиды (и многие другие вещества) подразделяют на растворимые и нерастворимые. Растворимые оксиды и другие вещества, образующие кислоты, называются **ангидридами** соответствующих кислот (SO_3 – ангидрид серной кислоты H_2SO_4 ; Cl_2O_7 – ангидрид HClO_4).

Пример 7. Какие из перечисленных ниже элементов образуют кислотные оксиды: Na, Zn, Ba, Ti, B? Составьте формулы этих оксидов.

Решение. Из перечисленных элементов Na, Ba являются типичными металлами, поэтому образуют основные оксиды – Na_2O , BaO ;

Zn образует амфотерный оксид формула которого – ZnO ;

Бор относится к неметаллам, следовательно, его оксид B_2O_3 является кислотным.

Титан относится к переходным металлам и может проявлять степени окисления +2 и +4, следовательно, в высшей степени окисления +4 титан образует кислотный оксид TiO_2 .

Пример 8. Для указанных оксидов укажите их характер и напишите формулы соответствующих гидроксидов: CaO , V_2O_5 , PbO , Li_2O .

Решение. CaO – оксид кальция – образован металлом, поэтому имеет основной характер, следовательно, соответствующий ему гидроксид – $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

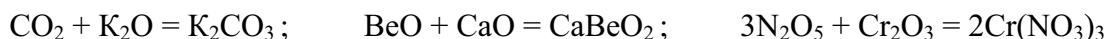
V_2O_5 – оксид ванадия (V) – образован переходным металлом в высшей степени окисления, поэтому является кислотным оксидом (ангидридом). Соответствующий гидроксид – ванадиевая кислота – HVO_3 ;

PbO – оксид свинца – является амфотерным оксидом, поэтому ему соответствует как кислота H_2PbO_2 ; так и основание – $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Li_2O – оксид лития – является основным оксидом, так как образован металлом и ему соответствует основание LiOH .

Пример 9. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

Решение. Чтобы прошло взаимодействие между двумя оксидами надо, чтобы один из оксидов был основным (или амфотерным), а другой – кислотным (или амфотерным). Во втором периоде Li_2O – основной оксид, BeO – амфотерный, CO_2 и N_2O_5 – кислотные. В четвертом периоде K_2O , CaO , FeO – основные, Cr_2O_3 – амфотерный, As_2O_5 , CrO_3 , SeO_3 – кислотные оксиды. Уравнения:



Гидроксиды – сложные вещества, в состав которых входят одна или несколько гидроксильных групп – $\text{Э}(\text{OH})_n$, $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$ и др.. Такая форма записи применяется, если хотят подчеркнуть основные свойства гидроксида (NaOH , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$). Если нужно подчеркнуть кислотные свойства, то формулу записывают в другом порядке – $\text{H}_n\text{ЭO}_m$ (HAlO_2 , H_2SO_4). Амфотерные основания называют **амфолитами**.

Гидроксиды

| Основания | Амфолиты | Кислоты |
|--|---|---|
| NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | H_2SO_4 , H_3PO_4 . |

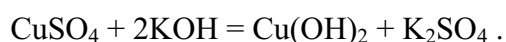
ОСНОВАНИЯ

растворимые в воде (щелочи)

1. Взаимодействуют с кислотами с образованием катиона соли и воды:
 $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. При умеренном нагревании не разлагаются на оксид и воду

3. Реагируют с растворами солей (если в их состав входит металл, способный образовать нерастворимое основание):



4. Взаимодействуют с кислотными оксидами:
 $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

нерастворимые в воде

1. Взаимодействуют с кислотами с образованием аниона соли и воды:
 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

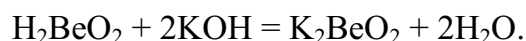
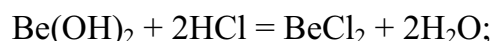
2. При нагревании разлагаются на оксид и воду $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

3. Реакции с растворами солей нехарактерны.

4. Реакции с кислотными оксидами нехарактерны (идут очень медленно).

Амфотерные гидроксиды

образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями - свойства кислот:



Кислоты – сложные вещества, в состав которых входят катионы водорода, способные замещаться на катионы металлов, и кислотные остатки (анионы). Существуют и другие определения кислот и оснований

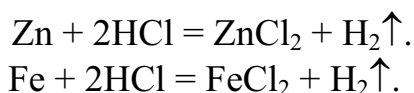
(см. дополнительную литературу). В зависимости от числа атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, кислоты делятся на **одно - и многоосновные**. Например, HCl (соляная) и HNO₃ (азотная) – одноосновные, H₂SO₄ (серная) – двухосновная, H₃PO₄ (ортофосфорная) – трехосновная.

Основность кислоты определяется числом атомов водорода, связанных через кислород с элементом, входящим в кислотный остаток (см. раздел “Структурные формулы”).

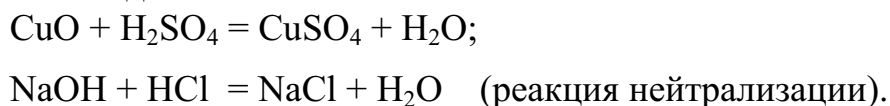
По составу кислотные остатки делятся на кислородсодержащие и бескислородные. Например, HNO₃, H₂SO₄ и все остальные кислоты, в состав которых входит кислород, относятся к кислородсодержащим. Кислоты типа HCl, H₂S являются бескислородными.

Химические свойства кислот

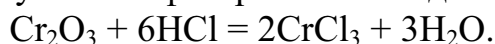
1. Водные растворы кислот взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжения **до водорода**, с образованием соли и выделением водорода (исключение H₂SO₄ (конц.), HNO₃):



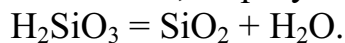
2. Кислоты взаимодействуют с основными оксидами и основаниями с образованием соли и воды:



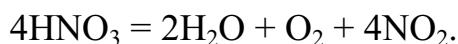
3. Кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



4. При нагревании все кислоты разлагаются, образуя кислотный оксид (если он устойчив) и воду:

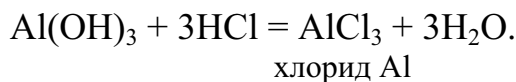


Если соответствующий (по степени окисления элемента) оксид не устойчив, то образуется вода и продукты разложения оксида:

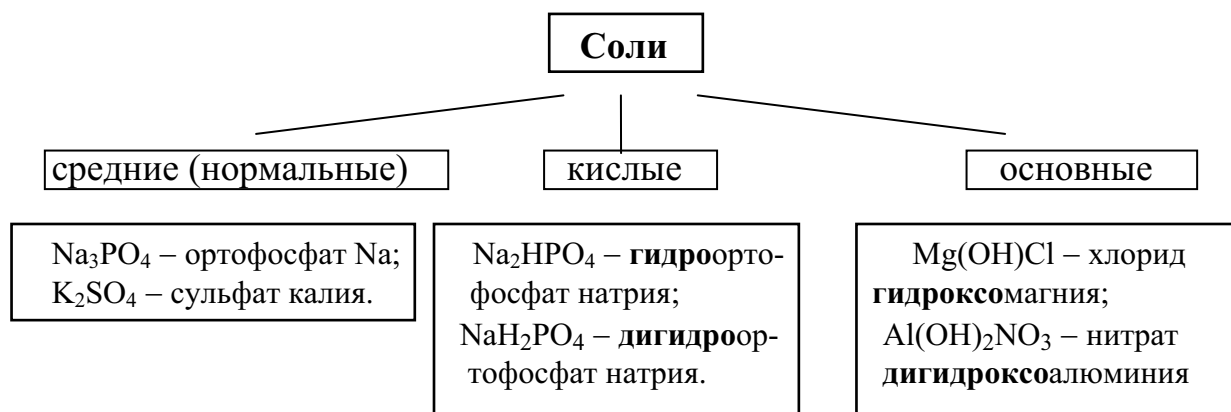
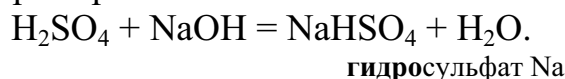


Соли – это продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла или гидроксогрупп в основании на кислотные остатки. В случае полного замещения образуются средние (нормальные соли). В случае частичного замещения получают кислые и основные соли.

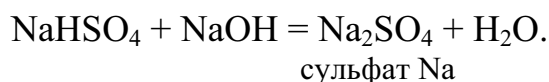
Средние соли образуются при взаимодействии кислот с основаниями, когда вещества взяты в количествах, достаточных для полного замещения атомов водорода в кислоте на атом металла или гидроксильных групп в основании на кислотный остаток:



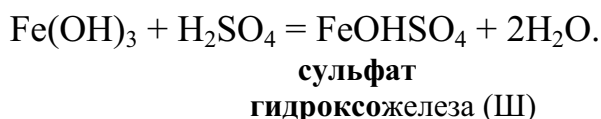
Кислые соли образуются **многоосновными кислотами** при взаимодействии кислот с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли (т.е. взят избыток кислоты), например:



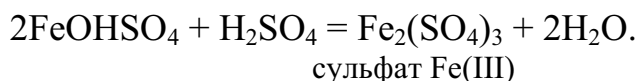
Как видно из реакции, гидроксида натрия взято вдвое меньше, чем это требовалось бы для полного замещения атомов водорода на атом металла. При добавлении NaOH к раствору кислой соли получается средняя соль:



Основные соли могут быть образованы только **многокислотными основаниями** и в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли (избыток щелочи), например:



При добавлении к основной соли кислоты, можно получить среднюю, например:

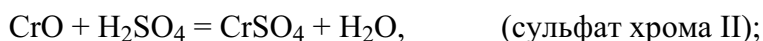


Пример 10. Написать уравнения и назвать соль – продукт взаимодействия:

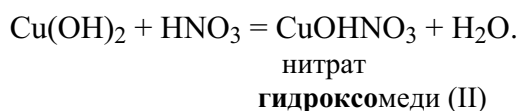
а) CrO и Cr₂O₃ с растворами H₂SO₄ и NaOH;

б) Cu(OH)₂ с недостатком и избытком HNO₃.

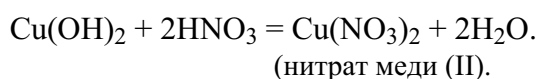
Решение. а) CrO – основной, а Cr₂O₃ – амфотерный оксид. Поэтому оксид хрома (II) взаимодействует с кислотами, но не взаимодействует со щелочами, а амфотерный оксид хрома (III) взаимодействует и с кислотами, и со щелочами:



б) При взаимодействии гидроксида меди с недостатком кислоты образуется основная соль:



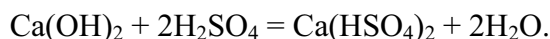
При взаимодействии с избытком кислоты образуется средняя соль (кислая не может образоваться, так как кислота – одноосновная)



Пример 11. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моль гидроксида кальция и 2 моль серной кислоты?

Решение. Запишем уравнение реакции: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$

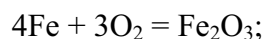
Из уравнения видно, что при взаимодействии 1 моль гидроксида и 1 моль кислоты получается средняя соль. По условию кислоты взято в **избытке** (2 моль), следовательно, получается не средняя соль, а **кислая**, то есть гидросульфат кальция



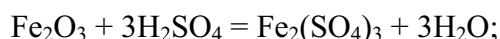
Пример 12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



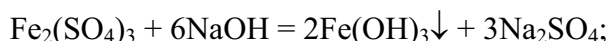
Решение. 1. Одним из способов получения оксидов является прямой синтез из элементов:



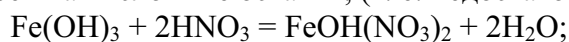
2. Действуя на оксид железа (III) серной кислотой получим соль сульфат железа:



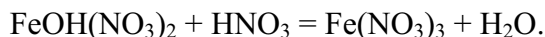
3. Чтобы получить нерастворимое основание Fe(OH)₃ надо подействовать на раствор соли щелочью:



4. Для получения основной соли FeOH(NO₃)₂ надо подействовать на гидроксид железа азотной кислотой, взятой в количестве, достаточном для замены двух гидроксогрупп из трех на кислотные остатки, (т. е. недостаток кислоты):



5. Для получения средней соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ надо к основной соли прибавить необходимое количество кислоты для замены гидроксогруппы на кислотный остаток;

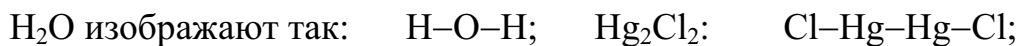


Пример 13. Составить формулу основной алюминиевой соли соляной кислоты.

Решение. Формула гидроксида алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$ – (алюминий трехвалентен, а гидроксогруппа – одновалентна), формула соляной кислоты – HCl (т. е. кислотный остаток – одновалентен). Таким образом, искомая соль должна состоять из одновалентных кислотных остатков соляной кислоты – Cl^- , которые замещают гидроксогруппы основания. Поскольку на кислотный остаток могут заместиться с образованием основных солей две гидроксогруппы, алюминий может дать две основные соли – с одновалентным основным остатком – $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+1}$ и двухвалентным $[\text{AlOH}]^{+2}$. Таким образом, формулы солей – $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид **дигидксо**алюминия и AlOHCl_2 – хлорид **гидксо**алюминия .

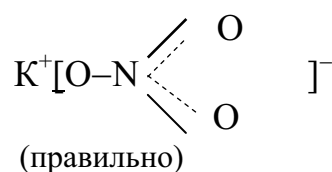
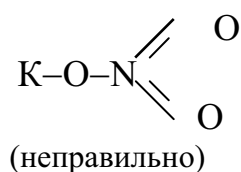
4. Структурные формулы

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



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

Например, KNO_3 :



здесь $V_{\text{стх}}(\text{N}) = 5$, однако $V_{\bar{e}}(\text{N}) = 4$.

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

Соединения, в которых у всех элементов $V_{\text{стх}}$ действительно совпадает с электронной валентностью ($V\bar{e}$) называют простыми соединениями; к ним относятся только некоторые молекулярные соединения (например, CO_2 , SO_2 , SO_3 , CH_4 , ClF_3 и др.). Соединения, в которых это условие не выполняется, называются **сложными**. К ним относятся, например, все комплексные соединения, CO , H_2O_2 , HNO_3 и др.

Большинство оксидов, кислот, оснований и солей существуют в виде твердых или жидких соединений с частично ионными связями или в виде растворов, в которых соединения диссоциированы на ионы, и которые, в свою очередь, гидратированы. Поэтому даже при совпадении $V_{\text{стх}}$ и $V\bar{e}$ графические формулы не соответствуют структуре, а носят формальный, условный характер, показывая, как могли бы соединяться атомы, если бы вещество состояло из молекул, соответствующих формуле. Истинную структурную формулу можно изобразить лишь на основании исследования реальной структуры вещества – экспериментально или теоретически (см. раздел учебников химии “Химическая связь”).

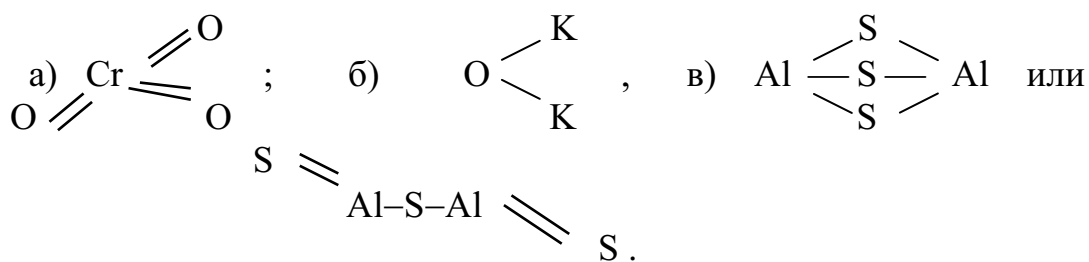
При изображении структурных (графических) формул нужно выполнять следующие простые правила:

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

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



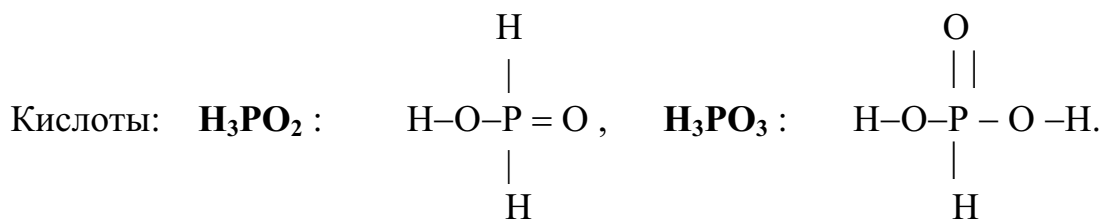
3. Одинаковые атомы не соединяются между собой, не образуют гомоцепей, они соединяются через атомы неметалла: а) CrO_3 ; б) K_2O ; в) Al_2S_3 .



Правила нарушаются в "сложных" соединениях; например, пероксо- и персульфо- соединениях:



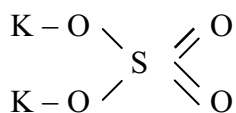
Некоторые кислоты и соли фосфора также являются сложными соединениями:



Из структурной формулы H_3PO_2 видно, что только один атом водорода соединен через кислород с фосфором, поэтому основность этой кислоты равна 1, а основность H_3PO_3 – 2.

Пример 14. Изобразить структурную формулу K_2SO_4 .

Решение. Определяем стехиометрические валентности атомов: $V(\text{K}) = 1$; $V(\text{S}) = 6$; $V(\text{O}) = 2$. Изображаем структурную формулу, пользуясь правилами $1 \div 3$:

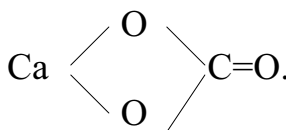
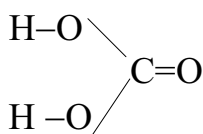


Эта формула - графическая. На самом деле таких молекул не существует (K_2SO_4 – формульная единица с ионной кристаллической решеткой твердого вещества).

В приведенных примерах углы между связями взяты произвольно. Однако они также могут быть точно указаны и изображены.

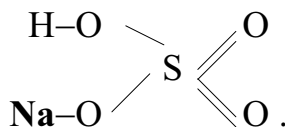
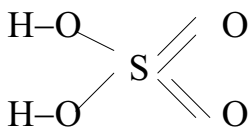
Для графического изображения формул солей можно исходить из соответствующих формул кислот, заменяя в них атомы водорода на атомы металла с соблюдением правила валентности, т. е. один атом водорода заменяется одновалентным металлом, два – двухвалентным, три – трехвалентным и т. д. Например, графическое изображение формулы карбоната кальция (CaCO_3) можно представить так:

карбонат кальция – это средняя соль угольной кислоты H_2CO_3 :

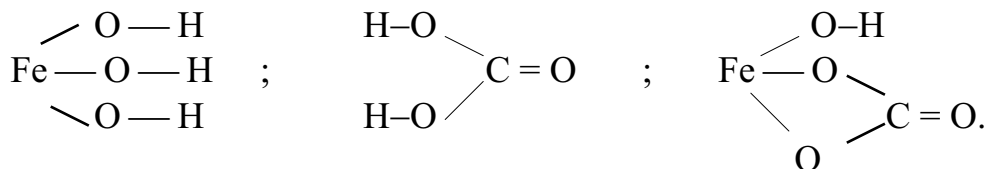


Пример 15. Изобразите графические формулы кислой соли гидросульфата натрия и основной соли карбоната гидроксожелеза (III).

Решение. При составлении графических формул солей нужно отчетливо представлять себе графические формулы кислотных и основных остатков. Кислую соль (NaHSO_4) можно представить как продукт замещения одного атома водорода в серной кислоте на атом натрия:



Основную соль (FeOHCO_3) можно представить как продукт частичного замещения гидроксогрупп в основании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на кислотный остаток угольной кислоты:



Классификация неорганических соединений

Вариант контроля

1. Укажите группу солей:

- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | 2) CuOHNO_3 | 3) P_2O_3 | 4) H_2SO_3 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | K_2HPO_4 | Bi_2O_3 | HBrO_3 |
| NaOH | FeSO_4 | CaO | HI |

2. Какие кислоты соответствуют кислотным оксидам: Mn_2O_7 , SO_2 :

- | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1) H_2MnO_4 | 2) HMnO_4 | 3) H_2MnO_3 |
| H_2SO_4 | H_2SO_3 | H_2S |

3. Какие гидроксиды являются амфотерными:

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 3) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ |
| $\text{Sn}(\text{OH})_2$ | $\text{Na}(\text{OH})$ | $\text{Sr}(\text{OH})_2$ |

4. Ангидридом серной кислоты является:

- | | | | |
|------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
| 1) SO_2 | 2) SO_3 | 3) H_2S | 4) FeS_2 |
|------------------|------------------|-------------------------|-------------------|

5. Укажите правильное название соединения $(\text{CuOH})_3\text{PO}_4$:

- | | | | |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1) ортофосфат меди (II) | 2) гидроортофосфат меди (II) | 3) ортофосфат гидроксомеди (II) | 4) ортофосфат тригидроксомеди (II) |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|

6. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моль гидроксида кальция и 2 моль серной кислоты? Изобразить структурную формулу данной соли.

- | | | |
|--------------------|-----------------|----------------------------|
| 1) сульфат кальция | 2) гидросульфат | 3) сульфат гидроксокальция |
|--------------------|-----------------|----------------------------|

7. Укажите кислую соль:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ | 2) CaHPO_4 |
| 3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 4) NH_4NO_3 |

8. Определите реакцию среды после сливания растворов, содержащих 56 г гидроксида калия и 98 г серной кислоты.

- | | | |
|----------------|-----------|-------------|
| 1) нейтральная | 2) кислая | 3) щелочная |
|----------------|-----------|-------------|

ТЕМА 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

ЦЕЛИ:

Знать и уметь

1. Вычислять эквиваленты и эквивалентные массы элементов и сложных веществ, используя формулы и закон эквивалентов.
2. Вычислять параметры газообразных веществ по уравнению Менделеева - Клапейрона.
3. Определять степени окисления элементов.
4. Усвоить взаимосвязь атомной массы, эквивалентной массы и стехиометрической валентности элемента; по эквивалентной массе элемента уметь вычислять атомную массу.
5. Вычислять массы (объемы) исходных веществ и продуктов реакции.

1.1. Моль. Эквивалент и эквивалентные массы

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

Относительные атомные и молекулярные массы (A_r , M_r). Установление стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода – $26,60 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода – $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому с 1961 года за единицу массы атомов принята $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C – углеродная единица (у.е.) или атомная единица массы (а.е.м.).

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

Относительной атомной массой элемента (A_r) называют отношение абсолютной массы атома к $1/12$ части абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C . A_r показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее $1/12$ массы атома ^{12}C . Например, A_r кислорода равна:

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

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

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

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

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

Значит, $M_r (H_2SO_4)$ равна 98,16, или, округленно, 98 у.е. Это означает, что масса молекулы серной кислоты в 98 раз больше а.е.м.

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

Кроме рассмотренных величин, в химии чрезвычайное значение имеет особая величина – **количество вещества**. Количество вещества определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или др.) этого вещества и выражается в молях.

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

Понятие “моль” распространяется на любые структурные единицы (это могут быть реально существующие частицы, такие как атомы (К, О, С), молекулы (H_2 , CO_2), катионы (K^+ , Ca^{2+}), анионы (CO_3^{2-} , Γ), радикалы (OH^\bullet , NO^\bullet_2), формульные единицы (KOH, $BeSO_4$), электроны и другие.

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

Например, 1 моль атомов Н содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, 1 моль молекул H_2O содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, 1 моль ионов H^+ содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов и т. д. Количество вещества обозначается буквой **n**.

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

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

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

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

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

Решение. Молярная масса азота (N_2) равна 28 г/моль. Следовательно, 56 г азота соответствуют двум молям. Моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц, следовательно, в двух молях азота содержится $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул.

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

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

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

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

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$\begin{array}{ccc} 8 \text{ г} & & X \text{ г} \\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O & & \\ 4 \text{ г} & & 2 \cdot 18 \text{ г} \end{array}$$

Записываем молярные массы: $M(H_2) = 2$ г/моль; $M(H_2O) = 18$ г/моль.

Вычисляем массу воды по уравнению: из 4 г водорода получается 36 г воды
из 8 г получается X г

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

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

1.2. Газовые законы

Многие вещества (например, кислород, азот, водород и др.) существуют в газообразном состоянии. Газы подчиняются определенным законам.

Закон Бойля-Мариотта: $pV = \text{const.}$

Закон Гей-Люссака: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ - (при постоянном давлении) и

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$ - (при постоянном объеме).

Сочетание обоих законов находит свое выражение в **уравнении Клапейрона:**

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const.} \quad (1.3)$$

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

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

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

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

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

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

где P – давление газа, V – объем, m – масса газа, M – молярная масса, T – температура (К), R – универсальная (молярная) газовая постоянная, численное выражение которой зависит от единиц, определяющих объем газа и его давление. В Международной системе измерений (СИ):

$$R = 8,314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

Для внесистемных единиц измерения давления и объема величина R имеет значения:

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

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

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

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

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

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

Пример 5. При 25 °С и давлении 99,3 кПа некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0 °С и давлении 101,33 кПа?

Решение: Подставляя данные задачи в уравнение (1.3), получаем:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_1} = \frac{99,3 \cdot 152 \cdot 273}{101,33 \cdot 298} = 136,5 \text{ мл}.$$

1.3. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии

А. По мольному объему.

Пример 5. Определить молярную массу газа, если при нормальных условиях 0,824 г его занимают объем 0,26 л.

Решение. По закону Авогадро 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Вычислив массу 22,4 л данного газа, мы найдем его молярную массу.

$$\begin{array}{l}
 0,824 \text{ г газа занимают объем } 0,26 \text{ л} \\
 \text{х г} \qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad 22,4 \text{ л.} \qquad \text{Отсюда} \qquad X = \frac{22,4 \cdot 0,824}{0,26} = 71 \text{ г.}
 \end{array}$$

Б. По плотности газа.

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D \quad , \qquad (1.5)$$

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

$$M_1 = M_2 D \quad . \qquad (1.6)$$

(Если плотность газа дана относительно водорода, то, согласно выражению 1.6, $M_1 = M_2 D = 2 \cdot D_{H_2}$; если дана плотность по кислороду, то $M_1 = 32 \cdot D_{O_2}$; по воздуху – $M_1 = M_2 D = 29 \cdot D_{\text{возд.}}$).

Пример 6. Масса 1 л газа (н.у.) равна 1,25 г. Вычислить: а) M газа, б) массу одной молекулы газа, в) плотность газа относительно воздуха.

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

$$\begin{array}{l}
 \text{а) } \qquad \qquad 1 \text{ л газа имеет массу } 1,25 \text{ г} \\
 \qquad \qquad \qquad 22,4 \text{ л} \qquad \qquad - \qquad \qquad \qquad \text{х г,} \qquad \qquad \text{х} = 28 \text{ г,} \qquad M_{\text{газа}} = 28 \\
 \text{г/моль.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{б) } 1 \text{ моль газа} \quad - \quad 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \quad - \quad 28 \text{ г} \\
 \qquad \qquad \qquad 1 \text{ молекула} \quad - \quad \text{х г,} \qquad \qquad \text{х} = \frac{28}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ г;}
 \end{array}$$

$$в) \text{ из (1.5): } D_{\text{газа по воздуху}} = \frac{M_{\text{газа}}}{M_{\text{воздуха}}} = \frac{28}{29} = 0,96, \quad \text{т. е. данный газ}$$

легче воздуха в 0,96 раза. (Средняя молярная масса воздуха: $M_{\text{возд.}} = 29$ г/моль).

Пример 7. Плотность некоторого газа при н.у. равна 1,25 г/л. Укажите: а) его молярную массу и б) массу 1 л этого газа при нормальном давлении и 100 °С (г).

Решение. а) Молярную массу газа находим по плотности:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ л} - 1,25 \text{ г} \\ 22,4 \text{ л} - x \text{ г} \end{array} \quad \text{Получаем: } M = 1,25 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л} = 28 \text{ г.}$$

б) Для нахождения массы газа воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона (1.4):

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad m = \frac{MPV}{RT} = \frac{28 \text{ г} \cdot 101300 \text{ Па} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}{8,31 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль} \cdot (100 + 273) \text{ К}} = 0,915 \text{ г.}$$

1.4. Эквивалент. Эквивалентные массы.

Закон эквивалентов

Количественный подход к изучению химических явлений и установление закона постоянства состава показали, что вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях масс, что привело к введению такого важного понятия, как “эквивалент”, и установлению **закона эквивалентов**.

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

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

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

Фактор эквивалентности (f) – доля частицы, составляющая эквивалент; $f \leq 1$ и может быть равным 1, 1/2, 1/3 и т.д.

$$f_{\text{в}} = \frac{1}{Z_{\text{в}}} \quad (1.7)$$

Масса 1 моль эквивалентов, выраженная в граммах, называется **молярной эквивалентной массой ($M_{\text{э,к}}$)** (г/моль); численно она равна

относительной молекулярной массе эквивалента (кратко ее называют эквивалентной массой).

$$M_{\text{эк}} = f_{\text{В}} \cdot M. \quad (1.8)$$

Закон эквивалентов: массы взаимодействующих без остатка веществ соотносятся как их эквивалентные массы. Математическое выражение закона эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк},1}}{M_{\text{эк},2}}, \quad (1.9)$$

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

Пример 8. Определить эквивалент и эквивалентную массу кислорода в H_2O .

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

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, то есть с 1 атомом водорода соединяется $\frac{1}{2}$ атомов кислорода. Следовательно, $Z(\text{O}) = 2$. Масса 1 моль атомов кислорода равна 16 г, отсюда $M_{\text{эк}}(\text{O}) = M(\text{O}) \cdot \frac{1}{Z_{\text{В}}} = \frac{16}{2} = 8$ г/моль.

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

$$M_{\text{эк}}(\text{элемента}) = A_{\text{эк}} = \frac{A}{|\omega|}, \quad (1.10)$$

где A – атомная масса, ω – степень окисления элемента в данном соединении. (Ниже будет показано, что для реакции образования соединения из простых веществ $Z_{\text{В}} = |\omega|$).

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

$M_{\text{эк}}(\text{Mn}) = \frac{55}{3} = 18,3$ г/моль. (55 – масса 1-го моля атомов марганца

или атомная масса).

Эквивалентная масса вещества в химических реакциях имеет различные значения в зависимости от того, в каком взаимодействии это вещество участвует. Если во взаимодействии сложного вещества участ-

вует его известное количество или известно количество реагирующих групп, то для расчета эквивалентных масс можно пользоваться следующими правилами и формулами.

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

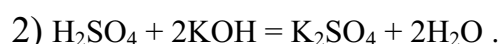
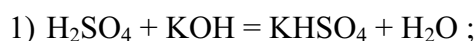


6 моль эквивалентов Al реагируют с таким же количеством кислорода ($Z_{\text{В}}(\text{Al}) = 3$, $Z_{\text{В}}(\text{O}) = 2$).

б) Эквивалентная масса кислоты в реакциях замещения ионов водорода равна:

$$M_{\text{эк. кислоты}} = \frac{M}{\text{кол} - \text{во заместившихся ионов } \text{H}^+} \quad (1.11)$$

Пример 9. Определить эквивалент и эквивалентную массу H_2SO_4 в реакциях:

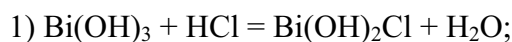


Решение. В первой реакции заместился один ион водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен 1, $Z_{\text{В}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot 1 = 98$ г/моль. Во второй реакции заместились оба иона водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен двум молям, $Z_{\text{В}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, а $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49$ г/моль.

в) Эквивалентная масса основания в реакции замещения ионов гидроксила равна:

$$M_{\text{эк. основания}} = \frac{M}{\text{кол} - \text{во заместившихся ионов } \text{OH}^-} . \quad (1.12)$$

Пример 10. Определить эквивалент и эквивалентные массы гидроксида висмута в реакциях:



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

2) $Z_{\text{В}} \text{Bi}(\text{OH})_3 = 3$, а $M_{\text{эк}} \text{Bi}(\text{OH})_3 = 260 \cdot \frac{1}{3} = 86,3$ г/моль (т. к. из трех ионов OH^- заместились все три).

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

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

или (1.13)

$$M_{\text{эк. соли}} = \frac{M}{\text{заряд аниона} \times \text{кол. - во анионов}}.$$

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

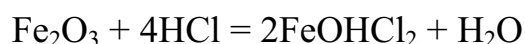


то при этом три аниона с суммарным зарядом 6 замещаются 12 OH^- ионами, следовательно, 12 эквивалентов этого вещества должно вступать в реакцию. Таким образом, $Z_B \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 12$, а $M_{\text{эк}} = M \cdot f_B = 342/12 = 28,5$ г/моль.

д) Эквивалентная масса оксида в реакциях полного замещения равна:

$$M_{\text{эк. оксида}} = \frac{M}{\text{степень окисл. элемента} \times \text{кол. - во атомов элемента}}. \quad (1.14)$$

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



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

При решении задач, связанных с газообразными веществами, целесообразно пользоваться значением **эквивалентного объема**. Это объем, занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества.

Пример 11. Рассчитайте эквивалентные объемы газообразных водорода и кислорода при н.у.

Решение. Для водорода при н.у. этот объем равен 11,2 литров (молярный объем H_2 составляет 22,4 л, а так как $M_{\text{эк}} (\text{H}) = 1$ г (т.е. в 2 раза меньше, чем молярная масса), то эквивалентный объем будет в 2 раза меньше молярного, т.е. 11,2 л), **для кислорода – 5,6л** (молярный объем O_2 составляет 22,4 л, а так как $M_{\text{эк}} (\text{O}) = 8$ г (т.е. в 4 раза меньше, чем молярная масса O_2), то эквивалентный объем будет в 4 раза меньше, чем молярный.

Пример 12. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода (н.у.). Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.9) массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

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

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

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

Пример 13. Вычислить эквивалентную массу цинка, если 1,168 г Zn вытеснили из кислоты 438 мл H_2 ($t = 17^\circ\text{C}$ и $P = 750$ мм рт. ст.).

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.9):

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

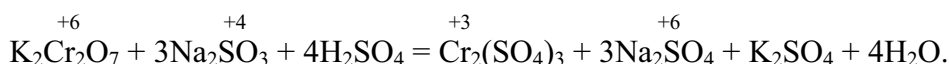
Из уравнения Менделеева–Клапейрона (1.4):

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

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

д) Эквивалентная масса окислителя и восстановителя определяются делением молярной массы на изменение степени окисления в соответствующей реакции на 1 моль.

Пример 14. Определить эквивалентные массы окислителя и восстановителя в реакции:



Решение. Окислителем в этой реакции является $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а восстановителем – Na_2SO_3 . Суммарное изменение степени окисления хрома в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\Delta\omega(2\text{Cr}) = 2 \cdot (+3) - 2 \cdot (+6) = -6$; Поэтому

$$M_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{|\Delta\omega_{\text{ок}}|} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль.}$$

Суммарное изменение степени окисления серы в Na_2SO_3 : $\Delta\omega(\text{S}) = +6 - (+4) = +2$; Поэтому

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{|\Delta\omega|} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль.}$$

Тема 1. Атомно-молекулярное учение и стехиометрия

Вариант контроля

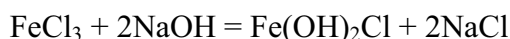
1. Какая формула выражает закон эквивалентов?

1) $M_3 = \frac{Ar}{B}$ 2) $PV = \frac{m}{M} RT$ 3) $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{э1}}{M_{э2}}$ 4) $m = n \cdot M$

2. В каком соединении эквивалент йода равен $\frac{1}{7}$ его атома?

- 1) HI 2) HIO 3) NaIO₄ 4) NaIO₃

3. Определите эквивалентную массу хлорида железа в реакции



- 1) 162,3 2) 81,1 3) 54,1 4) 125,3 (г/моль)

4. Вычислите молекулярную массу газа, один литр которого имеет массу 0,96 г при температуре 27 °С и давлении 1,2 атм.

5. Вычислите и укажите в граммах массу хлорида серебра, которую можно получить из 34 г нитрата серебра.

ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

ЦЕЛИ:

Знать и уметь:

1. Квантовые числа, какие характеристики электронов они определяют.
2. Составлять электронные и электронно-графические формулы атомов и ионов. По электронной формуле валентных электронов уметь определять положение элемента в периодической системе. По порядковому номеру элемента в периодической системе давать общую характеристику его химических свойств.
3. Характеризовать набором 4-х квантовых чисел состояние любого электрона в атоме.
4. Определять валентные возможности атомов по электронной формуле.
5. Объяснять закономерности в изменении радиусов и энергий ионизации, металлических и неметаллических свойств элементов в периодах и группах периодической системы.

2.1. Корпускулярно-волновое описание движения электрона в атоме

До конца XIX века полагали, что атом неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности некоторых элементов (А. Беккерель, 1896 г. уран) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона, как со-

ставной части атома (Дж. Стоней, 1881 г; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой.

Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – **протонов** и незаряженных частиц – **нейтронов**, имеющих примерно одинаковые массы. При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл = 1 ед. заряда.

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, определяющих его заряд Z . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относят к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие различное число нейтронов в ядре (N), называются **изотопами**. Например, изотопами элемента кальция (Ca) являются $^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p+20n$), $^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p+22n$) и $^{43}_{20}\text{Ca}$ ($20p+23n$), (при этом состав ядра указывают цифрами перед символом элемента: верхний индекс обозначает число протонов и нейтронов (нуклонов) в ядре). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов $N = A - Z$.

Исследования, проведенные в конце XIX века и начале XX, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микрообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая (волновая) механика, **в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.**

Квантовый характер света. Для объяснения особенностей спектров нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта (E) пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu, \quad (2.1)$$

где E – энергия кванта (Дж); $\nu = \frac{c}{\lambda}$ – частота, c^{-1} ; λ – длина волны излучения (см); $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с) – постоянная Планка (мера дискретности), одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения.

Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные $h\nu$. Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое.

Таким образом, происхождение спектров можно истолковать как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии.

Корпускулярно-волновые свойства микрообъектов. В попытках объяснить линейчатые спектры атомов и спектр излучения абсолютно черного тела ученые пришли к выводу о **двойственной природе электромагнитного излучения и элементарных частиц** – они являются одновременно частицами материи (корпускулами) и им соответствует длина волны, которая характеризует их движение. Эту ситуацию в 1924 г. Луи де Бройль (Франция) теоретически описал так: движущаяся частица имеет длину волны

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad , \quad (2.2)$$

где m – масса, v – скорость частицы. В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде **соотношения неопределенностей**. Согласно этому принципу **невозможно точно определить местонахождение частицы и ее импульс $P=mv$ в данный момент времени:**

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad , \quad (2.3)$$

которое связано с соотношением Де Бройля (2.2) (координата частицы неопределенна в пределах длины волны $\Delta X = \lambda$; неопределенность импульса (ΔP_x) не может быть меньше, чем постоянная Планка; а произведение а произведение неопределенностей координаты и импульса всегда больше элементарного импульса $\frac{h}{2\pi}$).

В 1927 году были обнаружены у электронов как волновые, так и корпускулярные свойства. Было открыто явление **дифракции электронов**, т.е. при прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопленке наблюдается такая же дифракционная картина,

как при прохождении излучения с длиной волны λ , рассчитанной по уравнению Луи де Бройля.

Возникла необходимость изменить представление об электроне как о микроскопической заряженной частице, подчиняющейся тем же законам, каким подчиняются макроскопические тела. Возникла необходимость разработки новой теории, применимой к микрочастицам.

2.2. Волновая теория строения атома. Основные положения

Современная теория строения атома была впервые предложена в 1925 г. физиком Э. Шредингером (Австрия), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны (уравнение Де Бройля (2.2)).

Уравнение Шредингера (1926 г.) – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi \quad \text{или}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (2.4)$$

где \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; E – его полная энергия; U – потенциальная энергия, x, y, z – координаты; Ψ – волновая функция электрона (амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве); \hat{H} – оператор Гамильтона, т.е. набор математических действий, позволяющий вычислить E из ψ . При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию Ψ . Точное решение уравнения (2.4) получается для атома водорода или водородоподобных ионов, для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции (Ψ^2) **определяет вероятность обнаружения** электрона на том или ином расстоянии от ядра атома.

Согласно принципу Гейзенберга (2.3) невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс. Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью **волновой функции** ψ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства. **Атомная орбиталь (АО)** – область атомного пространства, в котором движется электрон.

Форму АО характеризуют линиями и поверхностями с одинаковой Ψ^2 , которую также называют плотностью электронного облака.

Таким образом, АО соответствует волновая функция Ψ , она характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы, то есть изменяются скачками, которые описываются с помощью квантовых чисел.

2.3. Квантовые числа

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

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

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

Орбитальное квантовое число (l) – определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до $(n-1)$, то есть n значений. Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (табл. 2.1, рис. 2.1.). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| s | p | d | f | g |

Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.

Таблица 2.1.

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

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

Решение уравнения Шредингера показало, что s-орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара, p-орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д. (рис. 2.1).

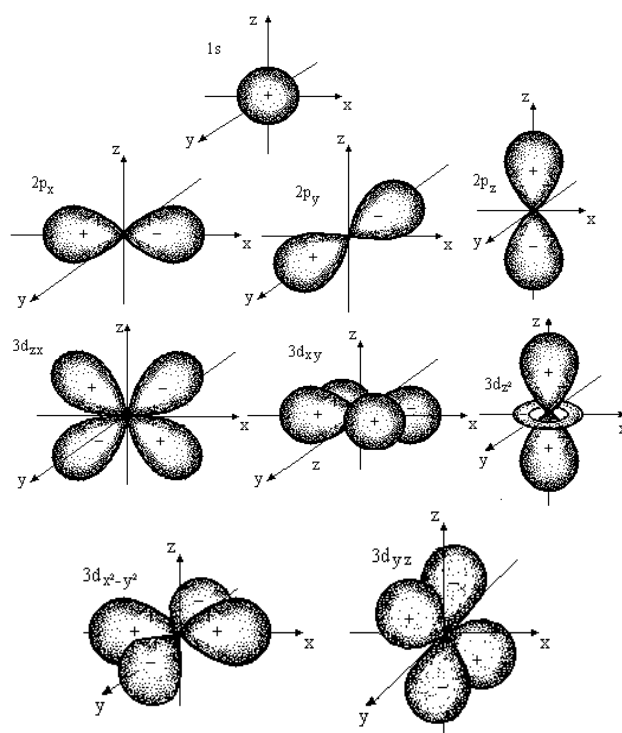


Рис. 2.1. Формы атомных орбиталей

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s) (рис. 2.1), для второго ($n = 2$) – две (s и p) и т. д. То есть энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д.

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

Магнитное квантовое число (m) – характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения:

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

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

Такие состояния называются **вырожденными**. Таким образом, p – состояние трехкратно вырождено, d – пятикратно и т. д. (табл. 2.2).

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

Таблица 2.2.

Подуровни и атомные орбитали

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

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

2.4. Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

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

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

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

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

называется **энергетическим уровнем**. АО с одинаковыми n, l называют **подуровнями**.

2. Порядок следования АО по энергии определяется правилами Клечковского:

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

Например, можно было бы предположить, что 3d-подуровень по энергии ниже, чем 4s. Однако согласно правилу Клечковского, энергия 4s-состояния меньше, чем 3d, так как для 4s сумма ($n + l$) = 4 + 0 = 4, а для 3d – ($n + l$) = 3 + 2 = 5 (рис. 2.2).

2) **В случае, если сумма ($n+l$) для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется уровень с меньшим n .**

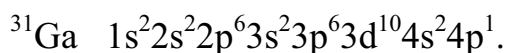
Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: **4s – 3d – 4p**.

Например, $^{21}\text{Sc} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$,

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

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

Так как подуровни $(n-1)d$ и ns близки, то при изменении числа электронов они могут меняться местами в энергетической шкале. Для простоты принято записывать электронные формулы в порядке увеличения значения квантовых чисел. Например, электронная формула галлия:



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

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

Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только **два электрона** с противополож-

ными спинами, то есть для одной АО можно записать два возможных варианта заполнения:

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

При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями n , l , и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне (табл. 2.3):

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

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

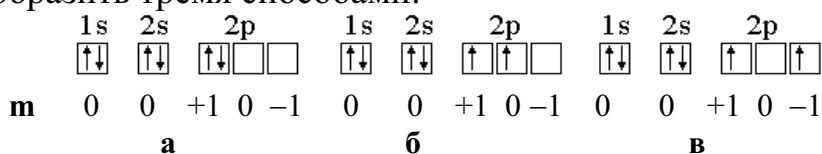
а) в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна" (первое правило). (При этом энергия системы минимальна).

Таблица 2.3.

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням

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

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

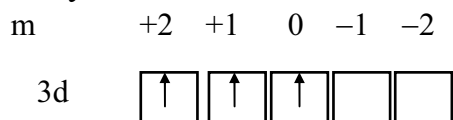


Сумма спинов в варианте **а** равна нулю. В вариантах **б** и **в** сумма спинов равна: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ (два спаренных электрона в сумме всегда дают ноль, поэтому учитываем неспаренные электроны).

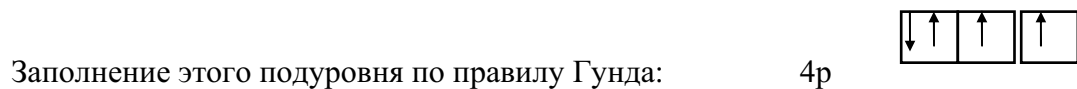
б) При выборе между вариантами **б** и **в** руководствуемся **вторым правилом Гунда: минимальной энергией обладает состояние с максимальной (по абсолютной величине) суммой магнитных квантовых чисел.**

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

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



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



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

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называют:

s – элементы (Li: $\underline{2s^1}$, Ca: $\dots \underline{4s^2}$);

p – элементы (B $\dots 2s^2 \underline{2p^1}$, Se $\dots 4s^2 \underline{4p^4}$);

d – элементы (Sc $\dots \underline{3d^1} 4s^2$, V $\dots \underline{3d^3} 4s^2$);

f – элементы (La $\underline{4f^1} 6s^2$, Eu $\dots \underline{4f^7} 6s^2$, U $\dots \underline{5f^4} 7s^2$).

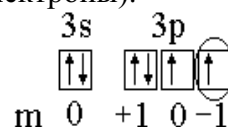
(в формулах элементов подчеркнут последний заполняемый подуровень).

Найденные по описанной выше процедуре формулы валентных электронов называются **каноническими** (найденными по правилам). В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или

квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, то есть правила Гунда иногда нарушаются. Причины этих процессов рассмотрены ниже.

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

Решение. Атомный номер 16 имеет атом серы. Следовательно, заряд ядра равен 16, в целом атом серы содержит 16 электронов. Электронная формула атома серы записывается: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$. (Подчеркнуты валентные электроны).



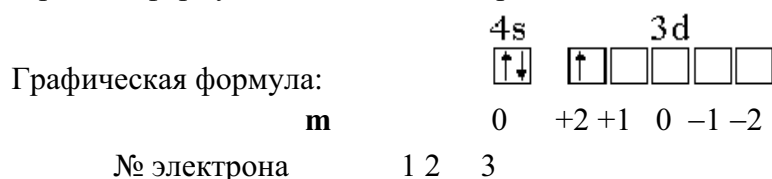
Графическая формула валентных электронов:

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

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

Решение. Скандий находится в 4-м периоде, т.е. последний квантовый слой – четвертый, в 3-й группе, т.е. три валентных электрона.

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



Значения квантовых чисел валентных электронов Sc

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

2.5. Периодическая система и изменение свойств элементов

Построение периодической системы и ее формы. Периодическая система элементов была установлена в 1869 г. Д.И. Менделеевым на основе химического опыта задолго до разработки электронной теории атома. Он установил закономерность, состоящую в том, что **свойства эле-**

ментов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомных масс.

Современный периодический закон отличается от установленного Д.И. Менделеевым лишь тем, что свойства элементов и их соединений ставятся в зависимости от **заряда ядра**, а не от атомной массы. Периодическая система (ПС) в современном понимании является отражением электронного строения атомов.

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде **периодов и групп**. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа **n**. При этом номер периода совпадает со значением "n" внешнего энергетического уровня.

В соответствии с числом электронов на внешнем уровне элементы подразделяются на группы. **Группы** состоят из главных и побочных подгрупп. **Отличие элементов главных и побочных подгрупп** состоит в том, что в главных подгруппах элементы имеют валентные s- и p-электроны, а в побочных – s-, d- и f- электроны.

Соответственно, элементы, имеющие в качестве валентных электронов только s-электроны, называют **s-элементами** (например, Li – ...2s¹, Ca – ...4s²). Элементы, имеющие в качестве валентных s- и p-электроны, являются **p-элементами** (например, N – ...2s²2p³, S – ...3s²3p⁴). Элементы с валентными s- и d- электронами – **d-элементы** (например, Sc – ..4s²3d¹, Mo – .. 4d⁴5s²) а с s- и f-электронами – **f-элементы** (Nd – ...4f⁴6s², U – ...5f⁴6s²).

От строения электронной оболочки атомов зависят такие свойства, как размер атомов (r), энергия ионизации (E_и), электроотрицательность (χ), а от этих физических свойств зависят химические свойства: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, устойчивость соединений. Физические характеристики r, E_и и χ определяются строением атома, устойчивостью его электронной конфигурации, то есть энергией связи внешних электронов с ядром.

Устойчивость орбитальных электронных конфигураций . Правила заполнения электронных подуровней Клечковского не являются точными, они нарушаются у некоторых элементов. Например, каноническая электронная формула Cr (хром) – 3d⁴4s², а в действительности – 3d⁵4s¹.

Эти нарушения объясняются особой устойчивостью некоторых электронных конфигураций. Качественно можно сформулировать следующие закономерности:

1) при заполнении уровня и подуровня устойчивость электронной конфигурации возрастает и

2) **особой устойчивостью обладают заполненные (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) и наполовину заполненные (p^3, d^5, f^7) конфигурации.**

И наоборот, электронные конфигурации, близкие к наиболее устойчивым, весьма неустойчивы и стремятся перейти в устойчивые за счет соседних подуровней. Так, в случае Cr ($3d^4 4s^1$) неустойчивая $3d^4$ конфигурация переходит в устойчивую $3d^5$ за счет соседней $4s^2$, переходящей в $4s^1$ (очевидно затрата энергии на удаление электрона с $4s$ -АО меньше выигрыша в энергии при заполнении $3d^4$ -АО до $3d^5$).

Такие отклонения имеют место во многих случаях:

для d-элементов: Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au;

для f-элементов: La, Gd, Ac, Th, Pa, U, Cm.

Причем нарушение последовательности заполнения АО у актиноидов связано также со сближением $6d$ - и $5f$ -подуровней, так что "легкие" актиноиды от Ac до Pu по своим свойствам похожи на d-элементы.

Атомные и ионные радиусы. Размер атомов и ионов не может быть определен точно, так как электронная плотность на их периферии убывает экспоненциально. Поэтому используются так называемые **эффективные радиусы** (половина расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах), или **орбитальные радиусы** атомов (принимают расстояние от ядра до последнего максимума электронной плотности).

Однако закономерности в изменении радиусов атомов и ионов не зависят от способов их определения. Наблюдается периодичность изменения атомных радиусов, особенно у s- и p- элементов. У d- и f- элементов кривая изменения радиусов по периоду имеет более плавный характер.

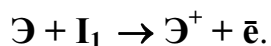
В одной и той же группе при одинаковом строении внешней валентной оболочки радиусы атомов (или ионов одинакового заряда) возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Эта закономерность хорошо выполняется для элементов главных подгрупп (s-, p- элементов).

Однако для побочных подгрупп d-элементов радиус возрастает от элемента первого переходного ряда (от Sc до Zn) ко второму (Y...– Cd), а элемент третьего переходного ряда (Lu ..Hf) имеет размер почти равный размеру элемента второго ряда. Это объясняется эффектом f-сжатия: между вторым и третьим рядами происходит заполнение 4f-подуровня третьего снаружи слоя, который слабо экранирует внешние $6s^2$ электроны от ядра, в то время как заряды ядер элементов третьего ряда намного больше, чем второго, и потому электроны сильно притягиваются к ядру.

На фоне **общего уменьшения радиусов внутри каждого периода** у ряда атомов имеются отклонения, связанные с существованием устойчивых ($s^2, p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14}$) и неустойчивых ($s^1, p^1, p^4, d^1, d^4, d^6, d^9$)

конфигураций. Например, орбитальный радиус Al ($3s^23p^1$) больше, чем у Mg ($3s^23p^0$); у Cr ($4s^13d^5$) больше, чем у V ($4s^23d^3$) и т. д..

Орбитальные конфигурации и первые энергии ионизации атомов. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома называется **энергией ионизации (I)**. В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы:



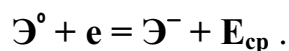
Отрыву первого электрона соответствует первая энергия ионизации I_1 , второго – вторая I_2 и т. д. Энергию ионизации выражают либо в кДж/моль, либо в электрон-вольтах (эВ) ($1\text{эВ} = 96,49$ кДж/моль).

Энергия ионизации зависит от электронной конфигурации атома или иона и ее изменение имеет периодический характер.

Сравним между собой первые энергии ионизации элементов $I_1(\text{Э})$. I_1 изменяется в зависимости от номера элемента (Z) периодически. При этом максимумы приходятся на устойчивые электронные конфигурации: $s^2, p^3, p^6, d^{10} \dots$ а минимумы – на неустойчивые: s^1, p^1, p^4 .

Энергия ионизации **возрастает по периоду** (заряд возрастает, радиус уменьшается). В одной и той же **группе** энергия ионизации **уменьшается** с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением атомных радиусов.

Сродство к электрону и электроотрицательность. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется сродством к электрону ($E_{\text{ср}}$) (кДж/моль или эВ).



Сродство к электрону зависит от положения элемента в ПС. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены (элементы главной подгруппы VII группы, кислород, сера), наименьшие и даже отрицательные – элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be, Zn) и с полностью или наполовину заполненными р-АО (инертные газы Ne, Ar, Kr, N, P).

Электроотрицательность. Согласно Полингу, “электроотрицательность есть способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи”. Очевидно, у инертных газов электроотрицательность отсутствует, т.к. внешний уровень в их атомах завершен и устойчив. *Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов каждой главной подгруппы ПС* (рис. 2.2).

Наибольшими значениями χ обладают галогены (самой большой электроотрицательностью характеризуется **фтор**), а наименьшими – щелочные металлы (Fr – наиболее электроположительный).

Обычно χ измеряют не в эВ или Дж, а в условных относительных единицах. По шкале Полинга) χ (F) принята равной 4,0, а χ (Li) = 1.

Пример 3. Учитывая положение в Периодической системе, дать общую характеристику и указать химические свойства фосфора.

Решение. Фосфор находится в третьем периоде, V группе, порядковый номер 15, молекулярная масса 31. Ядро атома состоит из 15 протонов и $31 - 15 = 16$ нейтронов. 15 электронов расположены на трех энергетических уровнях (третий период), валентных электронов – 5 (V группа). Фосфор – элемент главной подгруппы, значит, все валентные электроны расположены на внешнем (третьем) уровне. Полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Электронная формула валентных электронов: $\dots 3s^2 3p^3$. До начала заполнения следующего уровня (в соответствии с порядком заполнения – это 4s) остается 3 электрона: $3s^2 3p^3 + 3e \rightarrow 3s^2 3p^6$; ближайшая устойчивая конфигурация при ионизации атома также отстоит на 3 электрона: $3s^2 3p^3 - 3e \rightarrow 3s^2 3p^0$. Следовательно, фосфор может быть и окислителем, и восстановителем. Наличие пяти электронов в наружном слое атома указывает, что это неметалл. Высшая положительная степень окисления равна пяти. Формула высшего оксида – P_2O_5 .

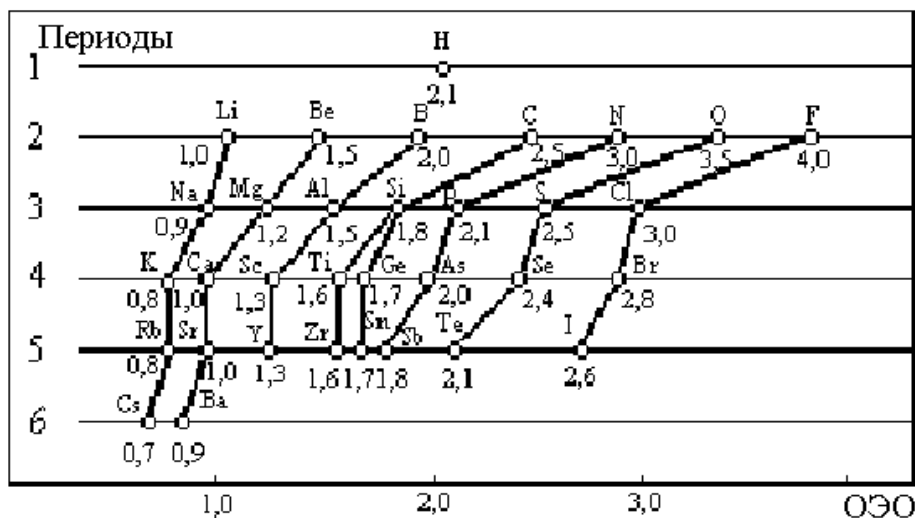
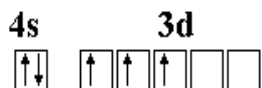


Рис. 2.2. Электроотрицательности элементов (по Полингу)

Пример 4. Вывести формулу валентных электронов и графическую электронную формулу элемента, расположенного в 4-м периоде, 5-й группе, побочной подгруппе. Какой это элемент?

Решение. Элемент расположен в четвертом периоде, следовательно, электроны распределены по четырем квантовым уровням ($n = 4$). В атоме данного элемента имеется 5 валентных электронов (5 группа). Валентные электроны заполняют внешний и предвнешний квантовый уровень (т.к. побочная подгруппа). Таким образом, электронная формула валентных электронов: $\dots 4s^2 3d^3$; графическая формула:



Элемент – ванадий (d- элемент).

Пример 5. Исходя из положения металла в периодической системе, объясните, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $Mg(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$; $Cd(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$?

Решение. Ba и Mg являются элементами одной группы и имеют схожее электронное строение: $Ba \dots 6s^2$, $Mg \dots 3s^2$. Различие в том, что валентные электроны Mg расположены на третьем квантовом уровне, а Ba – на шестом. Поэтому у Ba сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg (энергия ионизации уменьшается сверху вниз, атомный радиус увеличивается от Mg к Ba, связь электронов с ядром ослабевает, атом Ba легче отдает электроны, металлические свойства усиливаются). Следовательно, $Ba(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Mg(OH)_2$.

Cd и Sr являются элементами одного периода (5-го) и одной группы (II). Но Cd – элемент побочной подгруппы, а Sr – главной. Электронная формула атомов: $^{38}Sr \dots 4s^2 4p^6 5s^2$ $^{48}Cd \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. Общим у этих элементов является наличие на внешнем уровне 2-х электронов. Но у Sr перед ними находится восьмиэлектронная оболочка, а у Cd – восемнадцатиэлектронная. Атомный радиус Sr больше, чем у Cd, а следовательно, энергия ионизации меньше, т.е. атом Sr легче отдает два электрона, чем атом Cd, металлические свойства у Sr выражены сильнее. Таким образом, $Sr(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Cd(OH)_2$.

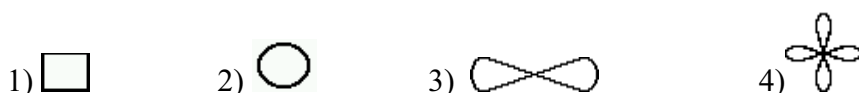
Тема 2. Строение атома

Вариант контроля

1. Какие элементарные частицы входят в состав атома?

1) Электроны 2) Протоны 3) Нейтроны 4) Все перечисленные

2. Какой из рисунков отображает граничную поверхность d-орбитали?

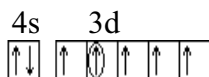


3. Какая закономерность определяет максимальное число электронов на энергетических уровнях и подуровнях в атоме?

- 1) Принцип наименьшей энергии
3) Правило Клечковского

- 2) Принцип Паули
4) Правило Гунда

4. Какой набор квантовых чисел характеризует отмеченный электрон в атоме марганца?



- 1) $n = 3, l = 2, m_l = -2, m_s = 1/2$ 2) $n = 3, l = 2, m_l = -1, m_s = 1/2$
3) $n = 3, l = 2, m_l = 2, m_s = 1/2$ 4) $n = 3, l = 2, m_l = 1, m_s = 1/2$

5. Сколько неспаренных электронов в атоме кремния?

6. У какой группы частиц электронные формулы одинаковые?

- 1) Na, Mg, Al 2) $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ 3) $\text{H}^-, \text{H}, \text{H}^+$ 4) $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

7. Чему равен атомный номер элемента в Периодической системе, если состояние электронов в его атоме описывается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$?

8. Что показывает атомный номер элемента в периодической системе?

- 1) Валентность элемента 2) Положительный заряд ядра атома
3) Атомную массу 4) Число изотопов элемента

9. Как изменяются в периодах основно-кислотные свойства оксидов химических элементов?

- 1) Основные усиливаются, а кислотные ослабевают
2) Основные ослабевают, а кислотные усиливаются
3) Усиливаются и основные, и кислотные
4) Эти свойства не зависят от положения элемента в периоде, а зависят от его степени окисления

10. Какова общая формула высших оксидов химических элементов, валентные электроны которых имеют конфигурацию $ns^2 np^3$?

- 1) ЭO_2 2) $\text{Э}_2\text{O}_5$ 3) ЭO_3 4) $\text{Э}_2\text{O}_3$

11. У какого из атомов эффективный радиус максимальный?

- 1) Li 2) Na 3) Rb 4) Cs

12. У какой группы атомов минимальное значение энергии ионизации?

- | | | | |
|-------|-------|------|-------|
| 1) Li | 2) Be | 3) F | 4) He |
| Na | Mg | Cl | Ne |
| K | Ca | Br | Ar |

13. Для четвертой группы периодической системы укажите (через запятую): высшую валентность d-элементов; число электронов на внешнем энергетическом уровне p-элементов.

ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ЦЕЛИ:

Знать и уметь:

1. Определять тип связи в веществе; знать основные характеристики химических связей; сравнивать химическую связь в однотипных и близких по составу соединениях по длине, энергии, валентному углу и дипольному моменту.
2. Знать основные положения метода валентных связей (ВС) и уметь их использовать для описания природы химической связи
3. Определять валентность элементов в основном и возбужденном состоянии по обменному и донорно-акцепторному механизму.
4. Определять тип гибридизации валентных орбиталей атома и геометрическую структуру молекул.
5. Определять кратность связи, магнитные свойства молекул с использованием метода молекулярных орбиталей (МО).
6. Объяснять природу водородной связи и ее влияние на свойства веществ; знать и иллюстрировать примерами другие виды межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсового).

Основные виды связей – ковалентная, ионная и металлическая.

Энергия химических связей – это энергия, которую необходимо затратить для разрыва химических связей (кДж/моль).

Длина связи – расстояние между ядрами соседних атомов в молекуле (определяется экспериментально).

Сравнение длин связей с их энергиями показывает, что между ними существует обратная зависимость: **чем больше длина, тем меньше энергия связи**. Имеет место также закономерное изменение длин однотипных связей в зависимости от положения элементов в Периодической системе, что обусловлено аналогичными изменениями размеров атомов и ионов.

Валентные углы – углы между связями, образуемыми одним атомом в молекуле.

Для квантовомеханического описания химической связи и строения молекул используются два подхода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

3.1. Метод валентных связей (ВС)

Основные положения МВС:

1. Связь образуется неспаренными электронами двух атомов с антипараллельными спинами.

2. При образовании химической связи атомные орбитали (АО) перекрываются и связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются АО.

Ковалентная связь – связь, образуемая неспаренными электронами атомов с образованием общей электронной пары. Характеризуется **насыщаемостью, направленностью и поляризуемостью**.

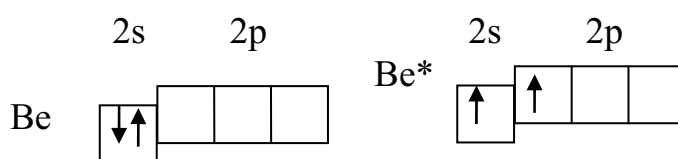
Связь может образоваться как за счет неспаренных электронов двух атомов (**обменный механизм**), так и за счет электронной пары одного атома (донор) и пустой (вакантной) АО другого (акцептор). В последнем случае говорят о **донорно-акцепторном** или дативном взаимодействии.

Валентность (электронная, связевая) атома определяется числом неспаренных электронов, электронных пар и вакантных АО, которые участвуют в образовании химических связей, а валентность атома в молекуле – числом общих с соседними атомами электронных пар.

Валентные возможности атомов. В ряде случаев число неспаренных электронов может увеличиться в результате возбуждения атома, вызывающего распад двухэлектронных облаков на одноэлектронные. Например, атом бериллия в основном состоянии не имеет неспаренных электронов. Все электроны спарены, валентность равна 0. Однако общеизвестна валентность бериллия, равная двум.

Для объяснения этого в методе ВС вводят представление о **промотировании** (возбуждении) электронов валентной оболочки: электрон с 2s- АО пе-

реходит на пустую 2p- АО. Таким образом, вступая в химическое соединение, атом бериллия переходит в возбужденное состояние (Be*):

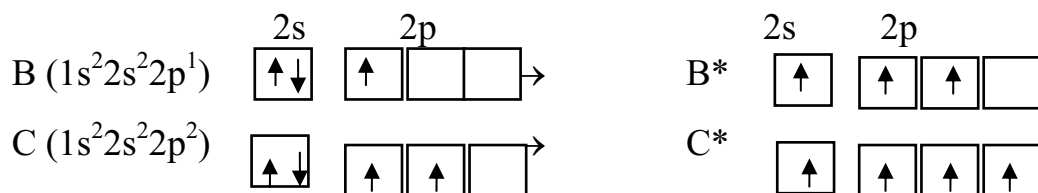


Энергия возбуждения атома Be из состояния $2s^2$ в состояние $2s^1 2p^1$ составляет 259 кДж/моль, а при образовании одной химической связи происходит выделение энергии от 160 до 400 кДж. Таким образом, хотя на возбуждение атома бериллия затрачивается энергия, при образовании двух химических связей энергии может выделиться гораздо больше, чем затрачивается. В результате система понижает свою энергию, то есть она становится устойчивее.

Пример 1. Определите валентные возможности атомов бора и углерода.

Решение. В основном состоянии у атома бора имеется один неспаренный электрон и неподеленная пара электронов, а также АО. Поэтому за счет перехода атома

в возбужденное состояние число неспаренных электронов увеличивается до трех, что определяет валентность В, равную трем (№ группы). Из схемы видно, что валентность углерода равна 2 в основном состоянии и 4 в возбужденном.



Возбуждение атомов азота, кислорода и фтора в пределах второго квантового уровня не может привести к увеличению числа неспаренных электронов ($N - 2s^2 2p^3$; $O - 2s^2 2p^4$; $F - 2s^2 2p^5$ – все орбитали заняты). Возбуждение электронов в этих атомах, связанное с их перемещением на следующий, третий, квантовый уровень, требует значительно большей энергии, чем та, которая выделяется при образовании дополнительных связей. Поэтому, например, соединения четырехвалентного кислорода должны быть крайне неустойчивы.

Образование химических связей в методе ВС изображают с помощью **схем ВС**. Например, для молекулы CH_4 и CO такие схемы изображены на рисунках 3.1 и 3.2.

Приведённым **схемам ВС** соответствуют структурные формулы (СФ) (рис. 3.3), на которых **связывающие** электронные пары изображают чёрточками (валентная черта), а несвязывающие электроны – точками.

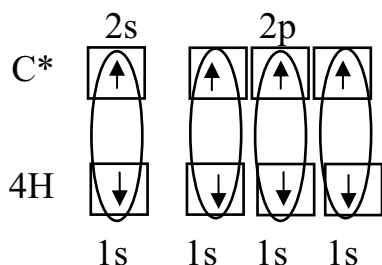


Рис. 3.1. Схема ВС для молекулы CH_4

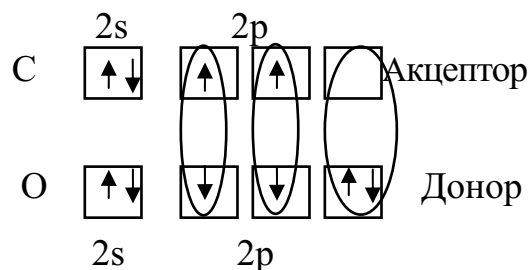


Рис. 3.2. Схема ВС для молекулы CO

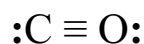
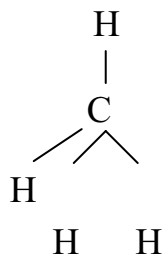


Рис. 3.3. Структурные формулы для молекул CH_4 и CO

Рассмотренный в случае молекулы CH_4 механизм образования ковалентной связи (рис. 3.1) называют **обменным**.

Пример 2. Рассмотреть образование связей в молекуле CO . Чему равна кратность связи в этой молекуле?

Решение. Рассмотрим схему ВС молекулы CO (рис. 3.2). За счет неспаренных электронов атомов образуется две связи ($\text{C}=\text{O}$), но в атоме кислорода имеется неподделенная электронная пара, а у атома углерода – вакантная АО. Атом кислорода при этом называют **донором**, а углерода – **акцептором** электронной пары. Связь, образованная по такому механизму называется **донорно-акцепторной**. Таким образом, в молекуле CO между атомами образуется тройная связь, **кратность связи равна трем**.

Кратность связи – число связей между атомами двух элементов. **Чем больше кратность связи, тем больше энергия связи и тем меньше длина связи.**

Насыщаемость и максимальная ковалентность. Из рассмотренных выше механизмов образования связи следует, что с точки зрения метода ВС максимально возможное число ковалентных связей (максимальная ковалентность) определяется не только числом валентных (неспаренных) электронов, но и общим числом валентных АО. Так, для элементов первого периода максимальная ковалентность равна 1, для второго периода – четырем, так как валентными являются 4 АО – одна $2s$ - и три $2p$. Элементы третьего периода имеют 9 валентных АО – одну $3s$, три $3p$ и пять $3d$, и эта максимальная ковалентность практически не реализуется уже по другим причинам (слишком высока энергия возбуждения нескольких электронов на $3d$ - орбитали; стереохимические, то есть связанные с геометрией молекул, затруднения).

Ограничение числа химических связей атома, вызванное ограниченным числом валентных электронов и АО, называют **насыщаемостью** ковалентной химической связи.

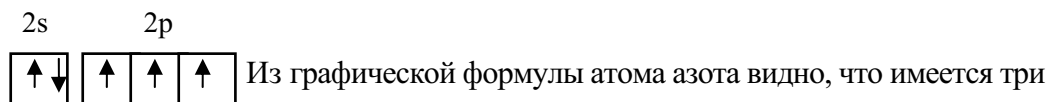
Направленность химической связи и углы между связями, гибридизация.

Направленность – свойство, зависящее от направления перекрывания атомных орбиталей (АО). В зависимости от этого различают сигма (σ) и пи (π) связи. σ - связи возникают при перекрывании АО вдоль линии связи, соединяющей ядра атомов; π - связи образуются при перекрывании АО вне линии, соединяющих ядра атомов.

Между двумя атомами, в соответствии с рассматриваемым методом ВС, может быть только одна связь σ типа.

Пример 3. Для молекулы азота укажите число π -связей. Чему равна кратность связи между атомами?

Решение. Электронная формула атома азота: $1s^2 2s^2 2p^3$.



неспаренных электрона, которые с тремя неспаренными электронами второго атома азота могут образовать три связи по обменному механизму. Поскольку во втором квантовом уровне вакантных орбиталей нет, увеличения неспаренных электронов за счет промотирования произойти не может, а, следовательно, **кратность связи** в молекуле N_2 равна трем.

Из этих трех связей одна – σ -связь и две – π .

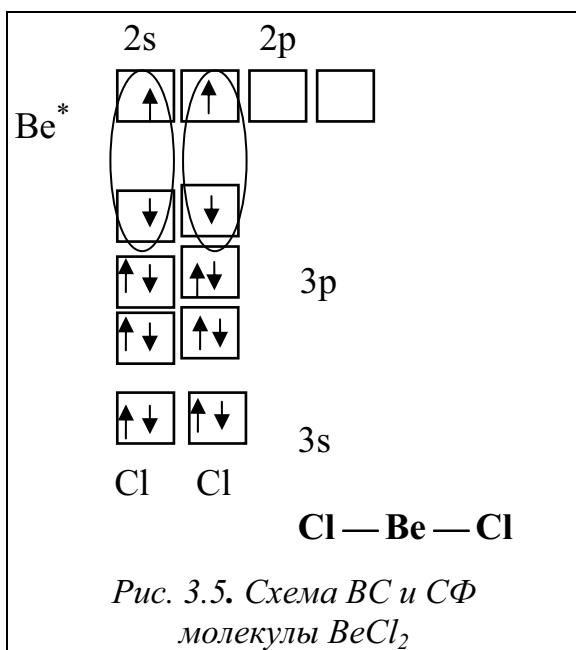
Для объяснения углов между связями введено представление о **гибридизации АО**, то есть о перемешивании орбиталей с различными орбитальными квантовыми числами с получением гибридных (смешанных) АО. Гибридизация АО происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, принадлежащие к различным типам АО. **Тип гибридизации определяет пространственную структуру молекулы и валентные углы** (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Связь пространственной конфигурации молекул и ионов с типом гибридизации АО

| Тип гибридизации | Пространств. конфигурация молекулы | Тип молекулы | Примеры | Валентный угол |
|------------------|------------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------------------|
| sp | линейная | AB_2 | BeF_2 ; $HgCl_2$ | 180° |
| sp^2 | плоский треугольник | AB_3 | BF_3 ; $(CO_3)^{2-}$; SO_3 | 120° |
| sp^3 | тетраэдр | AB_4 | CH_4 ; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | $109^\circ 28'$ |
| sp^2d | квадрат | AB_4 | $[PdCl_4]^{2-}$ | 90° и 180° |
| sp^3d^2 | октаэдр | AB_6 | SF_6 ; $[CoF_6]^{3-}$ | 90° |

Рассмотрим, например, молекулу $BeCl_2$ методом ВС (рис. 3.5).



Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет два валентных электрона – на 2s- и на 2p - АО. При этом форма молекулы неопределенна, так как одна из связей (2s – 3p) ненаправленная (s -АО шарообразна, имеет одинаковую электронную плотность по всем направлениям).

Однако экспериментально доказано, что дипольный момент молекулы равен нулю; так как дипольные моменты каждой из связей больше нуля, то это говорит о том, что молекула линейна,

связи Ве–Сl расположены под углом 180°. Согласно табл. 3.1, это соответствует **sp**-гибридации атома бериллия.

Следует отметить, что в **гибридации участвуют не только АО, имеющие неспаренные электроны и образующие σ-связи, но и АО с несвязывающими электронными парами (π-связи в гибридации не участвуют)**. Молекулой с несвязывающими электронными парами, участвующих в гибридации, является, например, молекула Н₂О. Схема ВС и структурная формула показаны на рисунке 3.6.

В соответствии с диаграммой ВС у атома кислорода имеет место гибридная **sp³**-типа. Углы между электронными облаками должны быть 109° 28'. Однако на самом деле углы искажаются вследствие неравноценности облаков (см. далее – **метод ОЭПВО**), и угол НОН составляет 104,5° (структура молекулы – угловая).

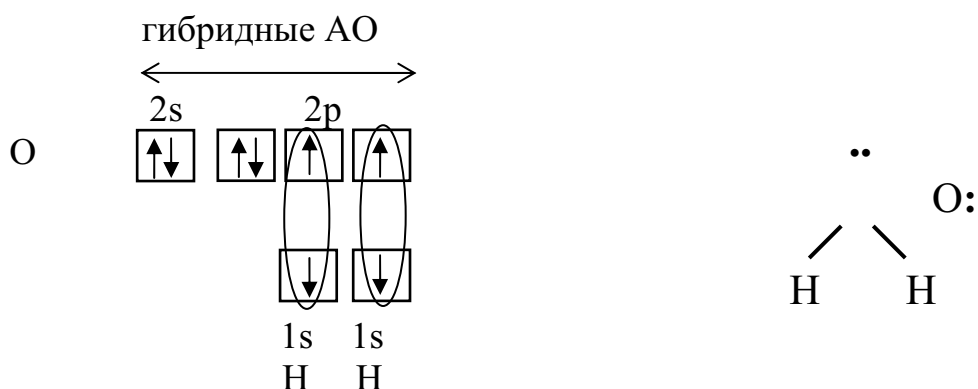


Рис. 3.6. Схема ВС и структурная формула молекулы H₂O

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки атома (ОЭПВО). Метод ВС лежит в основе определения углов между связями и их искажений под влиянием несвязывающих электронных пар. При этом исходят из того, что имеет место **отталкивание электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО).**

Главное положение метода ОЭПВО состоит в том, что **электронные пары валентной оболочки атома (в молекуле) взаимно отталкиваются и располагаются вокруг атома таким образом (под такими углами), чтобы это отталкивание было минимальным.**

Метод ОЭПВО определяет изменения форм молекул и искажения углов между связями по сравнению с идеальными за счет неподеленных электронных пар и кратных связей, а также взаимное расположение неравноценных атомов и электронных пар. Для того чтобы воспользоваться этим методом, нужно, прежде всего, определить:

- 1) общее число электронных пар атома А;
- 2) по этому числу – форму правильной фигуры, образуемой электронными облаками;
- 3) далее необходимо установить, сколько из них связывающих, несвязывающих и кратных. Удобнее всего это можно сделать, воспользовавшись схемой ВС данной молекулы;
- 4) После этого можно определить геометрию молекулы.

Перечислим основные положения **метода ОЭПВО.**

1. Несвязывающие электронные пары отталкивают сильнее, чем связывающие, поэтому они искажают форму молекулы.

2. Так как несвязывающие электронные пары отталкиваются сильнее, то при наличии нескольких несвязывающих электронных пар они располагаются на максимальном удалении друг от друга.

3. Чем больше электроотрицательность концевых атомов, тем сильнее они отталкиваются несвязывающей электронной парой, то есть углы ВАВ меньше. Например, молекулы с электронными парами типа AX_3E (NH_3 и NF_3) имеют углы: $\angle HNH = 107^\circ$ и $\angle FNF = 102^\circ$, что соответствует ЭО (Н) = 2,1 и ЭО (F) = 4 (Е – несвязывающая электронная пара).

4. Кратные связи отталкивают сильнее, чем ординарные.

5. Искажение углов между связями под действием неподеленной электронной пары тем больше, чем больше число свободных АО на валентной оболочке атома и больше ее размеры. Например, у однотипных молекул NH_3 , PH_3 , AsH_3 угол в этом ряду уменьшается с увеличением числа валентных АО (табл. 3.2). То же самое можно сказать о молекулах H_2O , H_2S , H_2Se .

Таблица 3.2

Влияние числа валентных АО на валентный угол

| Молекула | NH ₃ | PH ₃ | AsH ₃ |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Тип валентных электронных пар | AX ₃ E | AX ₃ E | AX ₃ E |
| Тип и число ВАО | s + 3p ; (4) | s + 3p + 5d ; (9) | s+3p+5d+7f ; (16) |
| ∠ ВАВ (град.) | 107 | 93 | 92 |

Рассмотрим более подробно примеры определения геометрии молекул методом ОЭПВО.

Пример 4. Определить тип гибридизации, валентный угол и пространственную структуру в молекулярном ионе BF₄⁻.

Решение.

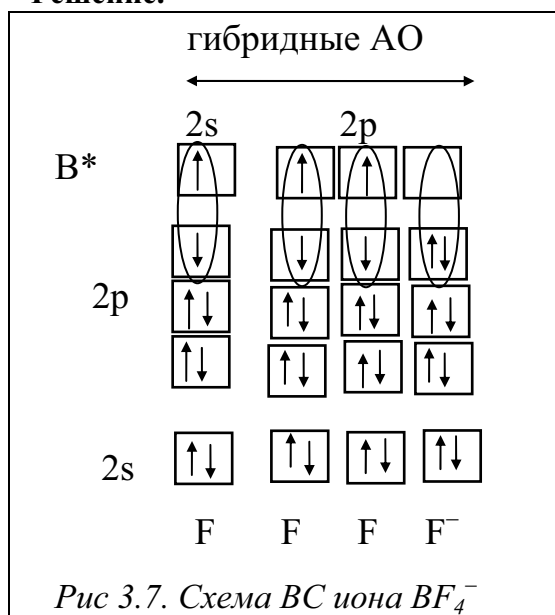


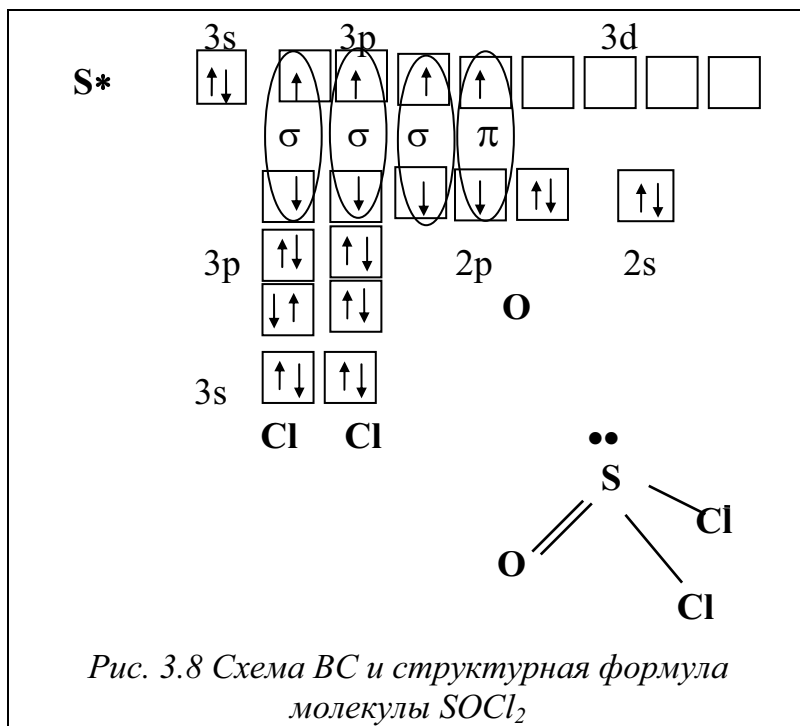
Рис 3.7. Схема ВС иона BF₄⁻

Примером участия в гибридизации пустой АО является молекулярный ион BF₄⁻. Его образование можно представить уравнением BF₃ + F⁻ = [BF₄]⁻, причем четвертая связь B-F образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия (B – акцептор и F⁻ – донор, (рис. 3.7). В гибридизации участвуют все валентные атомные орбитали бора, то есть имеет место sp³-гибридизация орбиталей атома бора. Молекулярный ион имеет тетраэдрическое строение, причем все углы равны, несмотря на отличие одной из связей по механизму образования.

Пример 5. Определить тип гибридизации, валентный угол и пространственную структуру в молекуле SOCl₂.

Решение. Берем атом серы в возбужденном состоянии, чтобы образовать три σ-связи с атомами хлора (две) и кислорода (одна). Еще один неспаренный электрон идет на образование π-связи с атомом кислорода (рис. 3.8). Количество электронных пар, находящихся в σ-положении, с учетом несвязывающей 3s- АО, у атома серы – четыре: sp³-гибридизация. Конфигурация тетраэдра, искаженного несвязывающей электронной парой **E**: отсутствие атома на месте **E** дает нам вместо тетраэдра тригональную пирамиду (табл. 3.3). Все углы будут меньше тетраэдрического

($\angle 109,28^\circ$), и, кроме того, можно предсказать, что угол ClSCl будет меньше, чем ClSO в соответствии с правилом 4.

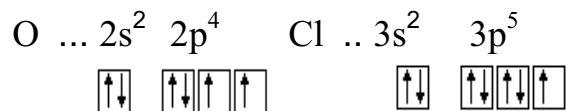


Таким образом, метод ОЭПВО может предсказывать геометрию молекул. Однако он правильно делает это не во всех случаях. Наиболее приемлема эта теория к ковалентным соединениям s- и p- элементов.

Энергия, кратность и длина связи. Эти характеристики взаимосвязаны: **чем больше кратность связи, тем меньше длина и больше энергия связи; при одинаковой кратности – чем меньше длина (т.е. атомный радиус), тем больше энергия связи.**

Пример 6. Какая из молекул прочнее: Cl₂, O₂?

Решение. Валентные электроны атомов хлора и кислорода имеют следующие электронно-графические формулы:



Таким образом, в молекуле Cl₂ может образоваться одна связь, получаемая перекрыванием двух p-орбиталей: P_x – P_x. У атома кислорода имеется два неспаренных электрона в p- состоянии, т.е. в молекуле O₂ могут образоваться две связи (кратность равна двум), одна из них σ- типа (P_x – P_x), а другая – π (P_y – P_y перекрывание, электронная плотность с двух сторон от линии связи x). Следовательно, молекула O₂ прочнее молекулы Cl₂ (т.к. кратность связи больше).

Таблица 3.3.

Число локализованных электронных пар центрального атома и пространственная конфигурация молекул AB_n

| σ- электронные пары атома А | | | | Состав и форма молекулы и электронные пары | Примеры |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|--|-------------------------|
| число пар (всего) | идеальная геометрия пар | число связыв. пар (X) | число неподеленных пар (E) | | |
| 2 | линейная | 2 | 0 | линейная AB_2-AX_2 | $BeCl_2$ |
| 3 | треугольная | 3 | 0 | плоский треугольник AB_3-AX_3 | BCl_3 |
| | | 2 | 1 | угловая AB_2-AX_2E | $SnCl_2$ |
| 4 | тетраэдр | 4 | 0 | тетраэдр AB_4-AX_4 | CCl_4 |
| | | 3 | 1 | тригональная пирамида AB_3-AX_3E | NH_3 |
| | | 2 | 2 | угловая $AB_2-AX_2E_2$ | H_2O |
| 5 | тригонально – бипирамидальная | 5 | 0 | тригональная бипирамида AB_5-AX_5 | PCl_5 |
| | | 4 | 1 | неправильный тетраэдр AB_4-AX_4E | SF_4 |
| | | 3 | 2 | T-образная $AB_3-AX_3E_2$ | ClF_3 |
| 6 | октаэдрическая | 6 | 0 | октаэдр AB_6-AX_6 | SF_6 |
| | | 5 | 1 | квадратная пирамида AB_5-AX_5E | IF_5 |
| | | 4 | 2 | плоский квадрат $AB_4-AX_4E_2$ | $XeI_4,$ $[ICl_4]^-$ |

Пример 7. Как изменяется прочность связи Н–Э в ряду $HF \rightarrow HCl \rightarrow HBr \rightarrow HI$?

Решение. Во всех молекулах имеется одна связь σ-типа ($s-p_x$ перекрывание), поэтому та молекула будет прочнее, у которой длина связи будет наименьшей. В указанном ряду атомные радиусы ионов Γ^- возрастают, что вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов, т.е. к ослаблению связи. Таким образом, при переходе от фтора к йоду прочность связи Н–Э уменьшается (565, 431, 364, 297 кДж/моль, соответственно).

Поляризация - смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома.

Неполярная ковалентная связь – ковалентная связь, образуемая атомами с одинаковой электроотрицательностью (H_2, Cl_2).

Полярная ковалентная связь – связь между атомами с различной электроотрицательностью (HCl, CH_4).

Ионная связь – крайний случай ковалентной полярной связи между атомами, электроотрицательности которых значительно отличаются (металл – неметалл, NaCl, KF). Ионная связь характеризуется ненасыщаемостью и ненаправленностью.

Дипольный момент – количественная характеристика полярности связи

$$\mu = q \cdot l,$$

где q – абсолютное значение заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл),

l – расстояние между центрами тяжести зарядов,

μ – вектор, направленный от "+" к "-".

Дебай (D) – единица измерения дипольных моментов, равный $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольные моменты молекул, содержащих полярные связи, определяются как сумма дипольных моментов связей. При этом производится векторное сложение диполей на связях. Если диполей более 2-ух, то их складывают последовательно попарно. Очевидно, что для линейных молекул AB_2 , плоских треугольных – AB_3 , тетраэдрических и квадратных – AB_4 , тригонально-бипирамидальных – AB_5 , октаэдрических – AB_6 (т. е. правильных структур), дипольный момент равен нулю (т. е. молекулы неполярные).

Пример 8. Среди молекул 1) NH_3 2) H_2O 3) CO_2 4) H_2S укажите ту, в которой имеются sp -гибридные орбитали и дипольный момент которой равен нулю.

Решение. Определим тип гибридизации в каждой молекуле. Схема для молекулы H_2O приведена на рис. 3.6. Так как сера является электронным аналогом кислорода (находятся в одной подгруппе), то тип гибридизации будет такой же, как и в H_2O (sp^3). Как видно из схемы для молекулы NH_3 тип гибридизации тоже sp^3 .

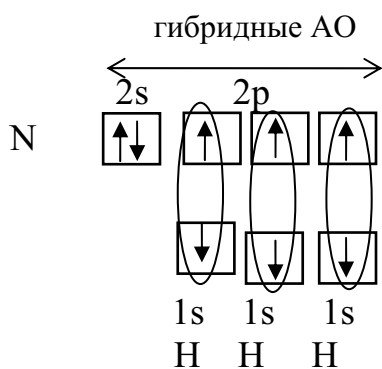


Схема ВС для NH_3

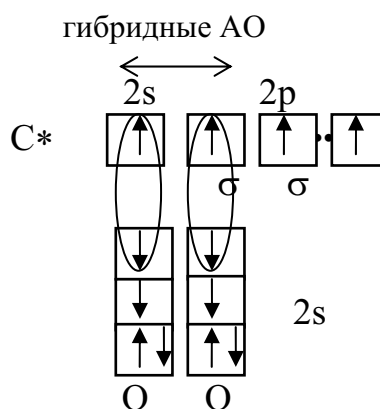


Схема ВС для CO_2

В молекуле CO₂ тип гибридизации **sp** (остальные электроны образуют π- связи, которые в гибридизации не участвуют). Так как все молекулы, кроме CO₂, имеют несвязывающие электронные пары (молекула NH₃ – 1, H₂O – 2, H₂S – 2), то неполярной молекулой является CO₂.

В качестве меры полярности связи или молекулы часто используют величину степени ионности (**i**) или ковалентности (**K**).

$$i + K = 1; \quad i = \frac{|\delta_{эфф}|}{|\omega|} \quad \text{или} \quad \frac{|\mu_{эксп}|}{|\omega \cdot d|} .$$

Так, если в молекуле HCl $q_{Cl} = 0,2q_e$, а $\omega_{Cl} = -1$, то $i = 0,2$, т.е. степень ионности равна 20 %, а степень ковалентности – 80 %.

Величина ионности связи A–B может быть оценена также по разности электроотрицательностей атомов $\chi_A - \chi_B$ ($\Delta\chi$) (рис. 2.3, тема 2; табл. 3.4).

Так как $\chi_A - \chi_B$ для фторидов щелочных металлов около 3, то $i \approx 90$ %, что близко к чисто ионной связи.

Таблица 3.4.

Зависимость степени ионности от разности электроотрицательностей

| $\Delta\chi$ | $i, \%$ | $\Delta\chi$ | $i, \%$ | $\Delta\chi$ | $i, \%$ | $\Delta\chi$ | $i, \%$ |
|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| 0,1 | 0,5 | 0,9 | 19 | 1,7 | 51 | 2,4 | 76 |
| 0,2 | 1 | 1,0 | 22 | 1,8 | 55 | 2,5 | 79 |
| 0,3 | 2 | 1,1 | 26 | 1,9 | 59 | 2,6 | 82 |
| 0,4 | 4 | 1,2 | 30 | 2,0 | 63 | 2,7 | 84 |
| 0,5 | 6 | 1,4 | 39 | 2,1 | 67 | 2,9 | 88 |
| 0,6 | 9 | 1,5 | 43 | 2,2 | 70 | 3,1 | 91 |
| 0,8 | 15 | 1,6 | 47 | 2,3 | 74 | 3,2 | 92 |

3.2. Метод молекулярных орбиталей (МО)

В отличие от метода ВС, метод МО рассматривает образование молекул не из атомов, а из ядер атомов и электронов, которые и образуют особые состояния – **молекулярные орбитали**, являющиеся одноэлектронными волновыми функциями (с учетом спина на каждой МО может быть 2 электрона, как и на АО). Как и в методе ВС, в методе МО молекулярные волновые функции получают линейной комбинацией атомных орбиталей, и поэтому для обозначения метода и его названия используется аббревиатура МО – ЛКАО.

Молекулы из элементов первого периода. Для представления результатов расчета по методу МО – ЛКАО (линейная комбинация АО) используются корреляционные диаграммы МО (рис. 3.9).

Принцип ее построения и смысл параметров ясен из рисунка: по бокам изображены АО исходных атомов с соответствующим числом электронов, а между ними – МО с теми же электронами, что были на АО. По вертикали откладывается энергия. МО заполняются электронами в соответствии с общими квантовомеханическими правилами. Диаграмма называется корреляционной, так как показывает, из каких АО получаются данные МО (то есть корреляцию между АО и МО).

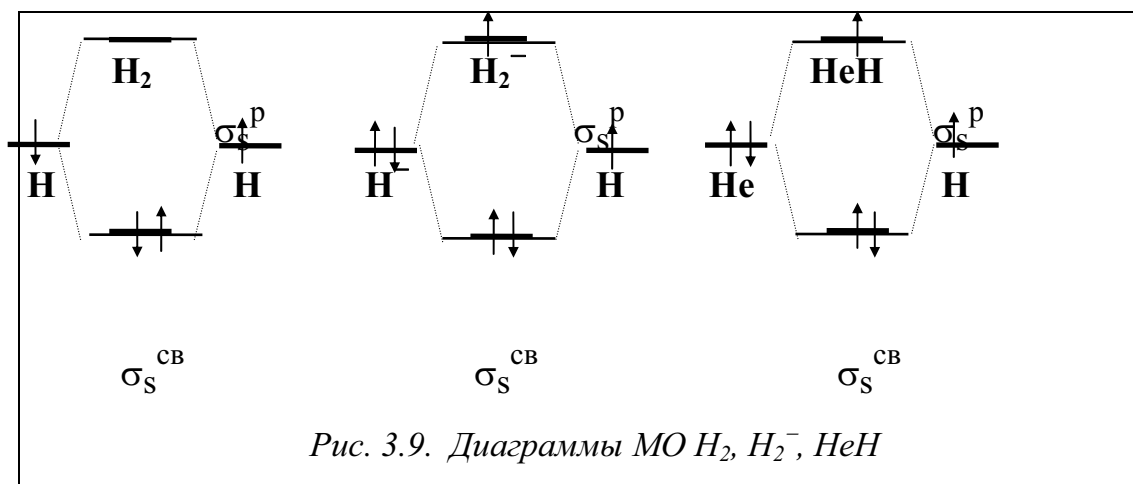
Легко показать, что в методе МО связь образует не обязательно электронная пара; возможно образование связи одним, тремя или большим числом электронов (рис. 9); главное условие – число электронов на связывающих МО должно быть больше, чем на разрыхляющих, а кратность связи – больше нуля. Кратность связи может быть дробной.

По методу МО **кратность связи** (к. с.) определяется по формуле:

$$\frac{n\bar{e} \text{ на связывающих МО} - n\bar{e} \text{ на разрыхляющих МО}}{2}$$

Диаграммы МО, приведенные на рисунке 3.9, показывают, что возможно существование таких частиц, как H_2^+ , H_2^- и HeH. Кратность такой связи для молекулярного иона H_2^- равна 0,5.

Такие частицы действительно обнаруживаются в газовой фазе. В то же время для молекулы He_2 к.с. = 0, и она не существует.



Двухатомные молекулы из элементов второго периода. У элементов 2-го периода имеется 4 валентных АО: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. При этом $2s$ - и $2p$ -АО имеют большое отличие в энергии и размерах, поэто-

му в грубом приближении можно рассматривать взаимодействия s–s и p–p типа и не рассматривать s–p (рис. 3.10).

Пример 9. Сопоставить магнитные свойства и прочность связей в молекуле F_2 и молекулярном ионе F_2^+ .

Решение. Диаграмма молекулярных орбиталей молекул элементов второго периода имеет следующий вид (рис. 3.10). Электронная формула валентных электронов $F - 2s^2 2p^5$. Следовательно, нужно разместить 14 валентных электронов, из них 8 электронов будут находиться на связывающих орбиталях (2 электрона – на σ_{2s}^{CB} и 6 – на $\sigma_{2p_x}^{CB}$ и $\pi_{2p_{yz}}^{CB}$) и 6 электронов – на разрыхляющих (2 электрона на σ_{2s}^P и 4 электрона – на $\pi_{2p_{yz}}^P$) (рис. 3.11, а).

В молекуле F_2 кратность равна: $(8 - 6) / 2 = 1$. Молекула F_2 диамагнитная – все электроны спаренные. Ион F_2^+ получается, если молекула F_2 теряет один электрон (с самой высокой занятой МО – $\pi_{2p_y}^P$ или $\pi_{2p_z}^P$), и тогда кратность связи в F_2^+ равна $(8 - 5) / 2 = 1,5$. Ион F_2^+ – парамагнитен (есть один неспаренный электрон). Так как кратность связи в ионе F_2^+ больше, чем в молекуле F_2 , следовательно, ион F_2^+ прочнее молекулы F_2 .

Метод МО правильнее, чем ВС, предсказывает магнитные свойства молекул. Например, экспериментально установлено, что молекулы O_2 парамагнитные и содержат по 2 неспаренных электрона каждая.

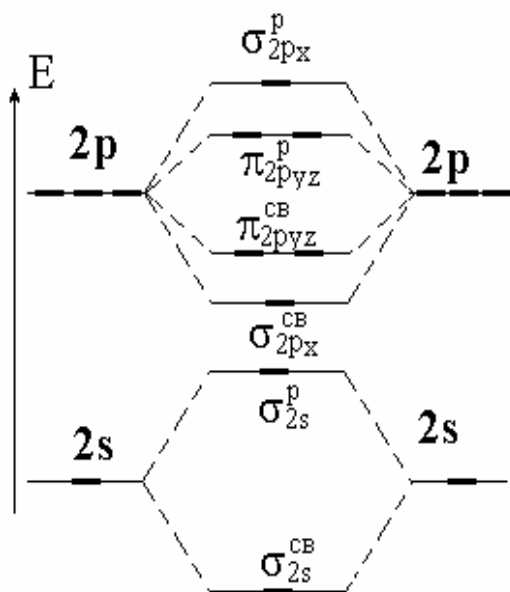


Рис. 3.10. Схема образования молекулярных орбиталей из атомов 2-го периода

Из простой диаграммы ВС следует противоположный вывод – все электроны спарены. Диаграмма МО, с учетом заполнения орбиталей по правилу Гунда, дает правильный результат: имеется 2 неспаренных электрона на π -МО, кратность связи равна двум (рис. 3.11, б).

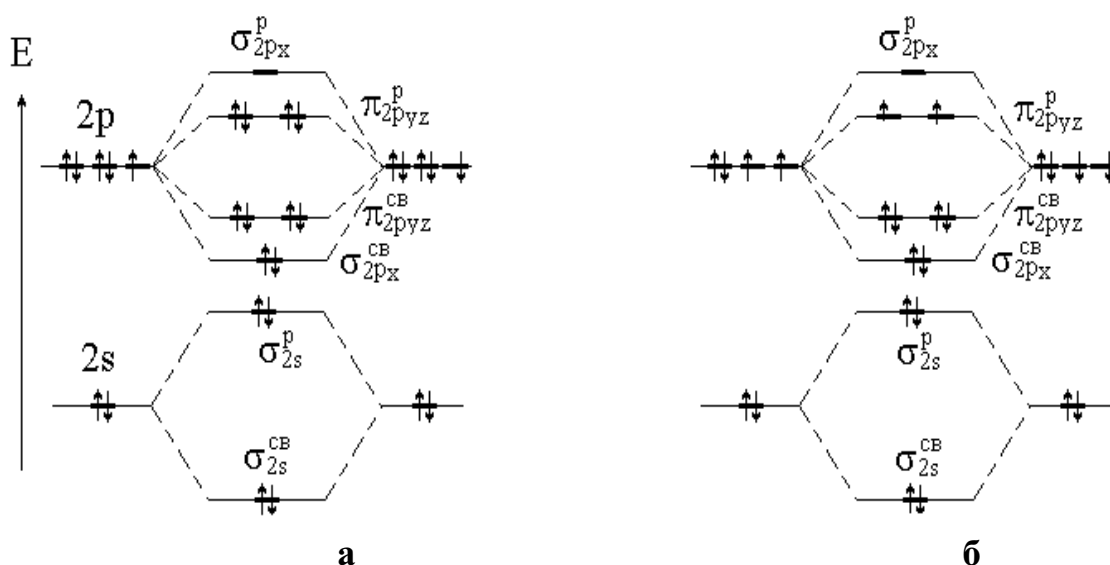


Рис. 3.11. Диаграмма МО для молекул фтора (а) и кислорода (б)

3.3. Теории металлической связи

Вещества с металлическими связями – металлы – обладают рядом особых свойств. К ним относятся высокие тепло- и электропроводность, сплошной спектр поглощения света, а также высокая пластичность многих металлов и образование между ними соединений, не отвечающих валентностям. Эти свойства говорят о том, что металлическая связь делокализована, имеет множество близко расположенных электронных состояний и ненаправленная. Некоторые из этих свойств были описаны моделью свободных электронов и методом МО.

Модель свободных электронов. В этой модели металл представляется как совокупность катионов, образующих остов, как бы погруженных в электронную жидкость, частицы которой (электроны) свободно перемещаются между катионами. Энергия связи определяется как кулоновское взаимодействие между катионами и электронами. Эта теория хорошо описывает свойства щелочных металлов. В частности, структура металлов определяется тем, что минимум энергии системы достигается при плотнейшей упаковке катионов, что имеет место при координационных числах 8 и 12; при этом связь оказывается ненаправленной, так как изменения в геометрии расположения атомов и даже изменения координационного числа в указанных пределах мало изменяют энергию связей. Эта модель, однако, плохо объясняет свойства других металлов и спектры металлов.

Теория молекулярных орбиталей (МО) для металлов. Теория МО для металлов объясняет все их свойства. В этой теории кристалл металла рассматривается как гигантская молекула из N атомов, в которой все атомы взаимодействуют друг с другом (а не только соседние). В этом случае МО будут охватывать весь кристалл. При этом из N АО образуются N МО. Расчетным и экспериментальным путем (по спектрам) показано, что разница в энергиях (ΔE) между самой нижней и самой высокой Ψ составляет величину порядка обычной химической связи (несколько сотен кДж/моль). Тогда расстояние между соседними МО будет очень малой величиной порядка 10^{-18} Дж/моль ($\frac{\Delta E}{N_A}$) (рис. 3.12).

Если взять, например, N атомов Li, имеющих по одному валентному электрону на одной атомной орбитали ($2s^1$), то при их взаимодействии образуется столько же МО. Так как на каждой МО может быть $2\bar{e}$, то лишь половина МО будет занята. Расстояние между соседними МО – δE – чрезвычайно мало, поэтому поглощение любого кванта энергии (даже тепловой или энергии внешнего поля) вызывает возбуждение электрона; это объясняет сплошной спектр и высокую подвижность электронов.

В случае металлов с полностью заполненными подуровнями (Be: $2s^2 2p^0$) имеет место перекрывание зон $2s$ - и $2p$ - МО и картина, показанная на рисунке 3.12, сохраняет свой вид (близкое расположение пустых и заполненных мест), так как обычно соседние пустая и заполненная зоны перекрываются ($2s2p$). В случае металлов с незаполненными d -подоболочками d - d -взаимодействие приводит к образованию локализованных и направленных ковалентных МО. Этим объясняются высокая твердость и высокие температуры плавления таких металлов. Аналогичная ситуация и в случае f -металлов.

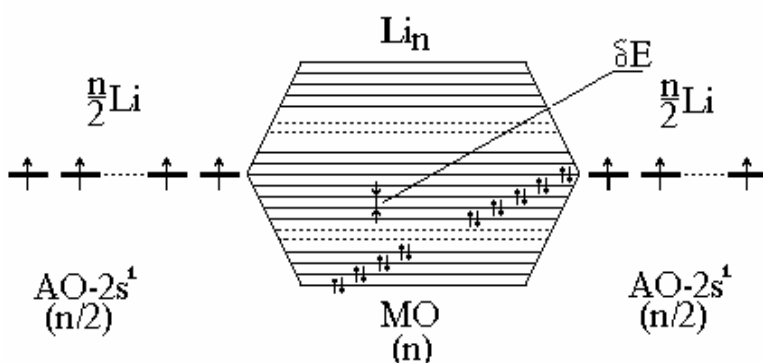


Рис. 3.12. Образование почти сплошной зоны МО в металлах

Таким образом, МО металла образуют почти непрерывную зону разрешенных энергий (этим, в частности, объясняется непрерывный, а не линейчатый, как у атомов, или полосатый, как у молекул, спектр поглощения металлов). Разность между верхней и нижней энергиями (ΔE) зоны называется шириной зоны. Зона, заполненная электронами, называется **валентной**. Зона, свободная от электронов и находящаяся выше валентной зоны, – **зона проводимости**. Они могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не перекрываются, то между ними существует **запрещенная зона** с шириной ΔE .

Ширина запрещенной зоны определяет тип кристалла: металл, полупроводник или диэлектрик (рис. 3.13).

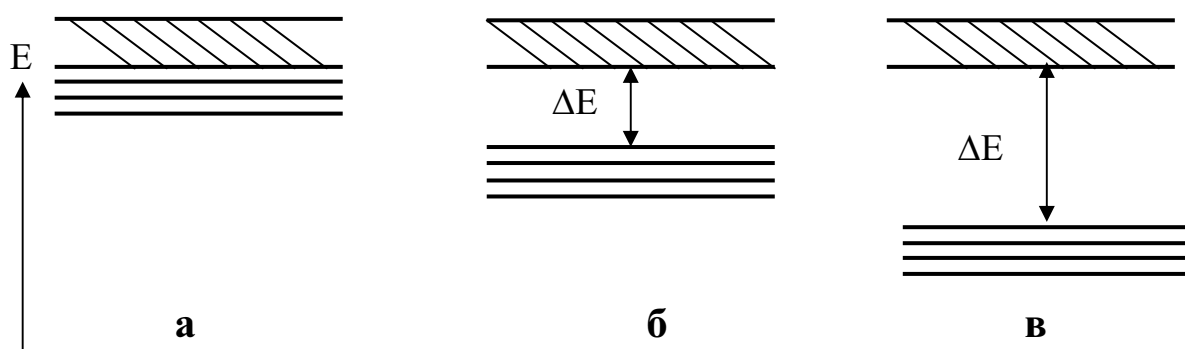


Рис. 3.13. Зонная структура металлов (а), полупроводников (б) и диэлектриков (в)
(верхняя зона – зона проводимости, нижняя – валентная зона)

Теория, с помощью которой объясняют свойства кристаллов, получила название **зонной теории**. При ширине запрещенной зоны ниже 4 эВ кристаллические вещества проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости, а в валентной зоне появляются вакансии электронов, которые имеют эффективный положительный заряд; их называют дырками. Наличие подвижных электронов и дырок обеспечивает собственную проводимость полупроводников. Собственную проводимость имеют, например, кремний и германий.

У диэлектриков ширина запрещенной зоны превышает 4 эВ. Для возбуждения электронов требуется очень значительная энергия, нагреванием такого возбуждения достичь невозможно, так как при этом кристалл либо расплавится, либо разрушится.

К диэлектрикам относятся многие вещества с ионными и молекулярными кристаллами, а также некоторые вещества с ковалентными кристаллами, например алмаз ($\Delta E = 5,1$ эВ) и кварц ($\Delta E = 5,2$ эВ).

3.4. Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)

Различают три вида:

ориентационное взаимодействие - проявляется, если вещество состоит из полярных молекул - диполей (диполь-дипольное взаимодействие). Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем сильнее ориентационное взаимодействие. Такое взаимодействие характерно для полярных молекул (NH_3 , H_2O , и др.). Повышение температуры ослабляет это взаимодействие;

индукционное взаимодействие - осуществляется, в частности, между полярной и неполярной молекулой и обусловлено тем, что дипольные молекулы индуцируют в соседних молекулах диполи. Энергия этого взаимодействия тем больше, чем больше поляризуемость молекул. Например, в молекуле H_2S это взаимодействие больше чем в молекуле H_2O , т.к. поляризуемость S^{2-} больше чем O^{2-} .

дисперсионное взаимодействие – характерно для любых атомов и молекул. Для **неполярных молекул** дисперсионное взаимодействие является **единственной** составляющей вандерваальсовых сил. Оно тем больше, чем более тяжелыми являются частицы (больше зарядов – больше взаимодействий). Дисперсионное взаимодействие наиболее универсальное, то есть проявляется в любых случаях.

Все три вида взаимодействия возрастают с ростом молекулярной массы. По сравнению с ковалентной связью ван-дер-ваальсовое взаимодействие очень слабое. Так, если энергия, необходимая для диссоциации молекулы Cl_2 на атомы составляет 243 кДж/моль, то энергия сублимации (возгонки) кристаллов Cl_2 составляет всего 25 кДж/моль.

Водородная связь – связь между молекулами, в которых атом водорода связан с самыми электроотрицательными элементами (HF , H_2O , NH_3).

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Последние могут иметь линейное, разветвленное или кольцевое строение. Ассоциация приводит к повышению температуры кипения, температуры плавления и теплоты парообразования, изменению растворяющей способности и (способность к образованию молекул H_2SO_4 с молекулами воды водородных связей способствует более сильной растворимости, что позволяет получать растворы с концентрацией порядка 98% по массе) и т. д. Энергия водородной связи меньше, чем обычных ковалентных и ионных связей (обычно менее 40 кДж/моль). Она тем больше, чем больше электроотрицательность эле-

мента, Так, энергия водородной связи Н...F составляет около 40, связи Н...О – 20, Н...N – 8 кДж/моль. Обозначается такая связь обычно пунктиром.

Пример 10. Среди взаимодействий 1) ориентационное 2) индукционное 3) дисперсионное 4) водородная связь укажите являющееся причиной: растворения фтороводорода в воде; перехода азота в жидкое состояние при низких температурах.

Решение. Поскольку между молекулами воды и фтороводорода возможно образование водородных связей, которые способствует повышению растворимости (ответ 4).

Причиной перехода газов в жидкое состояние является дисперсионное взаимодействие (ответ 3).

Пример 11. Определить тип химической связи в следующих молекулах: KI, NO, (HF)₂, Cl₂.

Решение. В молекуле KI связь образована между атомами типичного металла и типичного неметалла, электроотрицательности которых очень сильно отличаются, поэтому

связь **ионная**; в молекуле NO образующие связь атомы относятся к неметаллам, близко расположены в периодической системе, т.е. электроотрицательности их не очень сильно различаются, поэтому связь **ковалентная полярная** со смещением электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома кислорода;

в соединении (HF)₂, две молекулы связаны **водородной** связью, а связь H–F ковалентная полярная ;

в молекуле Cl₂ связь **ковалентная неполярная**, так как образована атомами с одинаковой электроотрицательностью.

3.5. Кристаллические решетки

Если вещество образует молекулы, полярные или неполярные, то его кристаллы обычно построены из молекул, т.е. имеют **молекулярную решетку**. Силы, действующие между молекулами, сравнительно слабые. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют **малую твердость, низкие температуры плавления, плохую растворимость в воде**. При обычных условиях это, как правило, газы или жидкости.

Среди простых веществ их всего 9: H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, P₄ и S₈.

Среди сложных веществ это большинство органических веществ, которые находятся при обычных условиях в твердом состоянии.

Из неорганических соединений это – твердый CO₂ (сухой лед), вода (лед), твердые галогеноводороды и многие другие.

Для молекулярных веществ характерна следующая закономерность: вещества с большей молекулярной массой имеют более высокие температуры плавления и кипения. Вещества с ионным типом связи часто образуют **ионные решетки**. Это, как правило, ионные проводники, растворяющиеся в полярных растворителях. Они **тугоплавки, малолетучи, сравнительно прочны**.

Если вещество не является ионным, но и не образует молекул, все связи оказываются одинаково прочными. Образуется **атомная кристаллическая решетка**. Вещества с атомной решеткой имеют **высокие температуры плавления, высокую прочность и твердость. Они практически нерастворимы в воде и других жидкостях**. Атомная решетка характерна для бора, углерода, кремния, германия, некоторых соединений этих элементов с другими (BN, SiO₂ и др.).

Тема 3. Химическая связь

Вопросы контроля

1. Какие валентные возможности может проявлять атом брома в соединениях?
2. В какой (каких) молекуле имеется тройная связь:
 - 1) NH₃
 - 2) CO
 - 3) H₂O
 - 4) N₂
3. Чему равен валентный угол в молекулах и ионах, образование которых сопровождается sp³-гибридизацией, если все гибридные орбитали – связывающие?
 - 1) 120°
 - 2) 180°
 - 3) 90°
 - 4) 109,5°
4. Применяя метод ОЭПВО, определить строение молекулы, центральный атом которой находится в состоянии sp³d²-гибридизации, если две гибридные орбитали – не связывающие?
 - 1) Октаэдр
 - 2) Тетраэдр
 - 3) Квадрат
 - 5) Пирамида
5. Среди перечисленных молекул укажите ту, в которой валентный угол имеет наибольшее значение:
 - 1) NH₃
 - 2) H₂O
 - 3) H₂S
 - 4) CH₄
6. В какой молекуле наиболее полярная ковалентная связь?
 - 1) HF
 - 2) HCl
 - 3) HBr
 - 4) HI
7. Как изменяется степень ионности связи в ряду LiCl – NaCl – KCl – RbCl?
 - 1) Не изменяется
 - 2) Уменьшается
 - 3) Увеличивается
 - 4) Имеет максимальное значение для NaCl
8. Среди перечисленных веществ укажите то (те), кристаллическая решетка которого состоит из молекул:
 - 1) йод
 - 2) оксид кремния (IV)
 - 3) хлорид калия
 - 4) сера
9. Между молекулами каких попарно взятых веществ может возникнуть водородная связь?
 - 1) H₂ и O₂
 - 2) H₂ и H₂O
 - 3) NH₃ и HCl
 - 4) H₂SO₄ и H₂O
10. Какое взаимодействие возможно между молекулами водорода:
 - 1) Ориентационное
 - 2) Индукционное
 - 3) Дисперсионное
 - 4) Все перечисленные

ТЕМА 4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ЦЕЛИ:

Знать и уметь:

1. Формулировать предмет химической термодинамики и термохимии, знать классификации реакций в них и приводить примеры.
2. Объяснять смысл термодинамических параметров - внутренней энергии и энтальпии, их связь между собой и с тепловым эффектом реакции.
3. Давать определение стандартной энтальпии образования вещества, уметь вычислять ее.
4. Уметь записывать и знать особенности термохимических уравнений.
5. Пользоваться законами термохимии для расчетов тепловых эффектов реакций.
6. Знать факторы, определяющие направление протекания химических реакций (энтропия, энергия Гиббса).
7. Уметь рассчитывать изменение энтропии, энергии Гиббса реакций с целью использования их в качестве критериев возможности и направления их самопроизвольного протекания.
8. Объяснять явление химического равновесия, уметь записывать математическое выражение закона действующих масс для химического равновесия обратимых реакций, объяснять смысл константы равновесия, ее связь с энергией Гиббса.
9. Рассчитывать температуру равновесного состояния, используя уравнение Гиббса.

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что их протекание сопровождается изменениями энергии. Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается **термодинамика** – наука, которая изучает следующие вопросы:

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

4.1. Основные понятия и определения

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

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

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую систему – совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования.

Чаще всего имеют дело с **закрытыми системами**, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией. Если же нет обмена и энергией, то это – **изолированная система**.

Системы могут отличаться количеством фаз.

В **гомогенной** системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе.

В **гетерогенной** системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах.

Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса (m), температура (T), объем (V), давление (P), концентрация (C) и др. – **термодинамические параметры**.

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

Другие термодинамические функции, например, тепловые эффекты (Q) и работа, совершаемая системой (A), не являются функциями состояния.

Внутренняя энергия (U) – это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы. Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется **термодинамическим процессом**.

Процессы при постоянной температуре называют **изотермическими**, при постоянном объеме – **изохорными**, при постоянном давлении – **изобарными**.

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

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

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

Для изохорного процесса уравнение (4.1) запишется в виде $Q_V = \Delta U$.

Для изобарного процесса:

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

Обозначая $(U + pV) \equiv H$, получим функцию **H**, которая носит название **энтальпия** процесса. Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (4.2)$$

Изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект изобарно-изотермического процесса.

Поскольку значение ΔH определяется разностью H_2 и H_1 и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же как и U).

4.2. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции (ΔH).

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

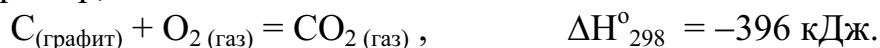
Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются **эндотермическими** (реакции разложения).

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

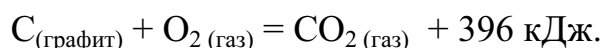
Обычно функции системы определяют при **стандартных условиях**, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура **$T = 298,15 \text{ К}$ (25°C)**. Температуру указывают в виде нижнего индекса (ΔH°_{298}).

4.2.1. Термохимические уравнения

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Например,



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции:



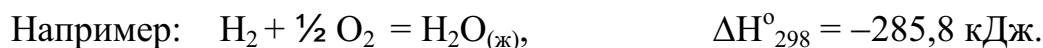
В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

Особенности термохимических уравнений.

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



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



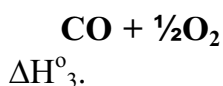
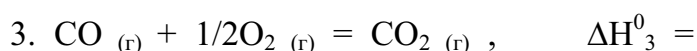
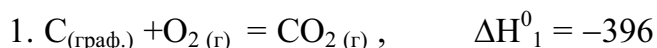
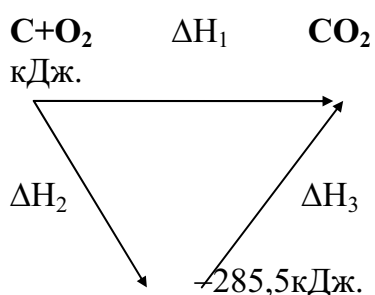
в) С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом) (см. пример 5).

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

4.2.2. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия

В основе термохимических расчетов лежит закон открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.). Суть его в следующем: **тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, то есть от числа и характера промежуточных стадий.** Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами.

Например, образование CO_2 из углерода и кислорода можно представить следующей схемой:



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

Следовательно:

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

Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально.

Согласно **следствию из закона Гесса**, тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов).

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H^0_f \text{ прод} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H^0_f \text{ реагентов}, \quad (4.3)$$

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

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

Стандартные энтальпии образования простых веществ в их наиболее устойчивых формах принимаются равными нулю.

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

Согласно выражению (4.3) для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется:

$$\Delta H_{298 \text{ к.р.}}^\circ = (c\Delta H_{f,C}^\circ + d\Delta H_{f,E}^\circ) - (a\Delta H_{f,A}^\circ + b\Delta H_{f,B}^\circ).$$

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

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

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

Таблица 4.1

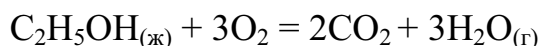
Термодинамические константы некоторых веществ

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/ моль | S_{298}° , Дж/ моль·К | $\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/ моль | Вещество | $\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/ моль | S_{298}° , Дж/ моль·К | $\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль |
|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр})$ | -1676,0 | 50,9 | -1582,0 | $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{кр})$ | -1140,6 | 281,0 | -1059,0 |
| $\text{BaO}(\text{кр})$ | -558,1 | 70,3 | -528,4 | $\text{CuO}(\text{кр})$ | -162,0 | 42,6 | -129,4 |
| $\text{BeO}(\text{кр})$ | -598,0 | 14,1 | -581,6 | $\text{CuCl}_2(\text{ж})$ | -227,6 | 210,9 | -244,6 |

Окончание табл. 4.1.

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------|-------|---------|-------------------------------------|---------|-------|---------|
| BeCO ₃ (кр) | -982,0 | 67,3 | -944,8 | H ₂ O(ж) | -285,8 | 70,08 | -237,3 |
| C(графит) | 0 | 5,7 | 0 | H ₂ O(г) | -241,8 | 188,7 | -228,6 |
| Cl ₂ (г) | 0 | 222,9 | 0 | H ₂ SO ₄ (ж) | -814,2 | 156,9 | -690,3 |
| CaO(кр) | -635,5 | 39,7 | -604,2 | HCl(ж) | -166,9 | 56,5 | -131,2 |
| CaH ₂ (кр) | -188,7 | 42,0 | -149,8 | HCl(г) | -91,8 | 186,7 | -94,8 |
| CaCO ₃ (кр) | -1206,9 | 92,9 | -1128,8 | H ₂ S(г) | -21,0 | 205,6 | -33,8 |
| O ₂ (г) | 0 | 205,0 | 0 | H ₂ | 0 | 130,5 | 0 |
| Ca(OH) ₂ | -986,6 | 76,1 | -896,8 | NH ₃ (г) | -46,2 | 192,5 | -16,7 |
| CH ₄ | -74,9 | 186,2 | -50,8 | NO | 90,3 | 210,6 | 86,6 |
| C ₂ H ₄ | 52,3 | 219,4 | 68,1 | NO ₂ | 33,0 | 240,5 | 51,5 |
| C ₂ H ₆ | -89,7 | 229,5 | -32,9 | NH ₄ Clкр | -314,2 | 94,5 | -203,2 |
| C ₆ H ₆ (ж) | 82,9 | 269,2 | 129,7 | P ₂ O ₅ (кр) | -1492 | 114,5 | -1348,8 |
| C ₂ H ₂ | 226,8 | 200,8 | 209,2 | SO ₃ (ж) | -439,0 | 122,1 | -368,1 |
| C ₃ H ₈ (г) | -103,85 | 269,9 | - | Fe | 0 | 27,2 | 0 |
| CH ₃ OH(ж) | - | 126,8 | - | FeO(кр) | -264,8 | 60,7 | -244,3 |
| C ₂ H ₅ OH(г) | -235,3 | - | - | Fe ₃ O ₄ (кр) | -1117,1 | 146,2 | -1014,2 |
| CO | -110,5 | 197,5 | -137,1 | Fe ₂ O ₃ (кр) | -822,2 | 89,9 | -740,3 |
| CO ₂ | -393,5 | 213,6 | -394,3 | Ti(кр) | 0 | 30,6 | 0 |
| CS ₂ (г) | 115,3 | - | - | TiO ₂ (кр) | -943,9 | 50,3 | -888,6 |

Например, теплоту сгорания этанола по реакции



можно рассчитать по уравнению (4.3):

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

Подставляя данные из таблицы 4.1, получаем стандартную теплоту сгорания этанола:

$$\Delta H_{cr}^{\circ}(C_2H_5OH) = 2(-393,5) + 3(241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ кДж/моль.}$$

Значения теплот сгорания приведены в справочниках.

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции дегидратации этанола, если $\Delta H_{cr}^{\circ}(C_2H_4) = -1422,8$; $\Delta H_{cr}^{\circ}(H_2O) = 0$; $\Delta H_{cr}^{\circ}(C_2H_5OH) = -1234,7$ (кДж/моль).

Решение. Запишем реакцию: $C_2H_5OH_{(ж)} = C_2H_4 + H_2O$.

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

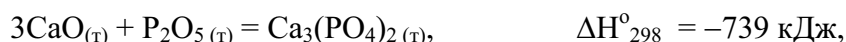
$$\Delta H_{298 \text{ x.p.}}^{\circ} = \Delta H_{cr}^{\circ}(C_2H_5OH) - \Delta H_{cr}^{\circ}(C_2H_4) - \Delta H_{cr}^{\circ}(H_2O) = -1234,7 + 1422,8 = 188,1 \text{ кДж/моль.}$$

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

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

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

Пример 2. Исходя из теплового эффекта реакции



определить энтальпию образования ортофосфата кальция.

Решение. По следствию из закона Гесса:

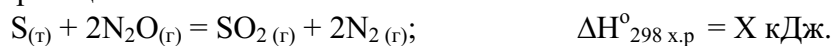
$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ х.р}} = \Delta H^{\circ}_f, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - (3\Delta H^{\circ}_f, \text{CaO} + \Delta H^{\circ}_f, \text{P}_2\text{O}_5).$$

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

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

Пример 3. Написать термохимическое уравнение реакции сгорания твердой серы в N₂O, если известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж тепла

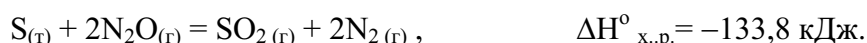
Решение. Чтобы записать термохимическое уравнение, надо рассчитать тепловой эффект реакции:



По условию задачи известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж, а в реакции участвует 32 г серы. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 16\text{г} & - & 66,9 \text{ кДж} \\ 32\text{г} & - & X \text{ кДж} \end{array} \quad X = 133,8 \text{ к Дж}.$$

Таким образом, термохимическое уравнение записывается так:



(Так как тепло выделяется, реакция экзотермическая, $\Delta H^{\circ} < 0$).

Пример 4. Какое количество теплоты выделится при соединении 5,6 л водорода с хлором (н. у.), если энтальпия образования хлористого водорода равна -91,8 кДж/моль (температура продуктов и реагентов равна 25⁰С).

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

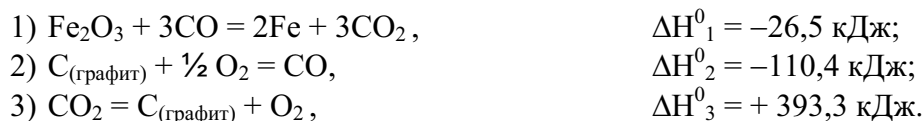


Из уравнения видно, что для получения 1 моль HCl расходуется 0,5 моль H₂, т. е. 0,5·22,4 л = 11,2 л. Составляем пропорцию:

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

Ответ: выделится 45,19 кДж тепла.

Пример 5. Определить энтальпию образования оксида железа (III), исходя из трех термохимических уравнений (справочником не пользоваться):



Решение: Запишем уравнение, тепловой эффект которого нужно определить:



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



$$\Delta H^0_4 = 2\Delta H^0_1 + 6\Delta H^0_2 + 6\Delta H^0_3 = +53 + 662,4 - 2359,8 = -1644,4 \text{ кДж}.$$

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

4.3. Направление химических реакций

При изучении химических процессов очень важно оценить возможность или невозможность их протекания при данных условиях, то есть направление возможного протекания процесса и количественно определить величину химического сродства веществ (стремление веществ к взаимодействию).

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

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

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

4.3.1. Энтропия

Классической термодинамикой рассматриваются системы, состоящие из множества структурных единиц (порядка постоянной Авогадро). Эти частицы находятся в состоянии непрерывного движения – совершают линейные движения, вращения, колебания, внутренние движения в частицах. Эти движения определяют все термодинамические функции и параметры систем. В термодинамике движения микрочастиц характеризуют специальной функцией – **термодинамической вероятностью системы W** (так как само движение частиц имеет вероятностный характер); говорят, что эта функция является характеристикой **беспорядка системы**.

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

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

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

называемую **энтропией** (здесь R – универсальная газовая постоянная). Произведение $\Delta S \cdot T$ – энергия, связанная с изменением беспорядка в системе – **энтропийный фактор**.

Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям, при этом энтропию обозначают S°_{298} и называют **стандартной энтропией**. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в таблице 4.1.

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

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

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^{\circ}_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S^{\circ}_{\text{реагентов}} \quad . \quad (4.4)$$

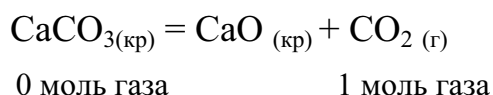
Например, для реакции $C_{\text{граф}} + CO_{2(\text{г})} = 2CO_{(\text{г})}$

$$S^{\circ}_{298} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \quad 6 \quad 214 \quad 198$$

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

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую – жидкие и твердые вещества (см. табл. 4.1). Поэтому если при реакции увеличивается количество газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при прохождении реакции



стандартная энтропия системы возрастает на 160 Дж/моль·К ($\Delta S > 0$).

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

| Вещество | Br ₂ (ж) | Br ₂ (г) | I ₂ (к) | I ₂ (г) |
|------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| S [°] (Дж/(моль·К)) | 152,3 | 245,3 | 116,7 | 260,6 |

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

| вещество | O | O ₂ | O ₃ |
|------------------------------|-----|----------------|----------------|
| S [°] (Дж/(моль·К)) | 161 | 205 | 238,8 |

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

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

| Вещество | NaCl _т | NaCl _р | CH ₃ OH _ж | CH ₃ OH _р |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| S [°] ₂₉₈ | 72,4 | 115,4 | 127,2 | 132,3 |

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

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

4.3.2 Энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса

Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$ (изолированная система), то изменение энтропии становится его единственной движущей силой. Причем чем выше температура, тем сильнее проявляется **энтропийный фактор** ($T\Delta S$). При условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой химической реакции является убыль энтальпии – **энтальпийный фактор** – ΔH .

Таким образом, в химических реакциях одновременно проявляются две тенденции:

1) стремление системы к образованию связей в результате взаимного притяжения частиц, что приводит к увеличению порядка и сопровождается понижением энергии системы (ΔH);

2) стремление к диссоциации сложных частиц на простые, увеличению числа частиц, увеличению беспорядка и возрастанию энтропии ($T\Delta S$).

Если эти тенденции уравновешивают друг друга, то $\Delta H = T\Delta S$.

При неравенстве этих величин их разность может служить мерой **химического сродства** реагентов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (4.5)$$

Она носит название **энергии Гиббса**.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) (вторая формулировка II закона термодинамики).

Из уравнения (4.5) вытекает, что наибольшее сродство веществ друг к другу проявляется в реакциях, протекающих с $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ (протекают при любых температурах).

Чем меньше величина $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}}$, тем дальше система находится от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособная.

Изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{х.р.}}$) в результате химической реакции можно найти по стандартным энергиям Гиббса образования веществ (ΔG°_f) (табл. 4.1):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta G^{\circ}_f, \text{ прод} - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot \Delta G^{\circ}_f, \text{ реагентов} . \quad (4.6)$$

При этом ΔG°_f простых веществ так же, как ΔH°_f , равны нулю.

Таким образом, **критерий направления процессов** можно записать так:

$$\text{равновесие} - \quad \Delta G = 0; \quad \Delta H = T \cdot \Delta S;$$

(реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении);

самопроизвольный процесс

$$\text{в прямом направлении} \quad \Delta G < 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S < 0;$$

не может протекать в прямом направлении

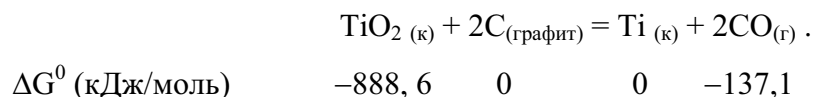
$$\text{(возможен обратный процесс)} \quad \Delta G > 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S > 0.$$

Переход ΔG через ноль можно определить из соотношения

$$\Delta H = T_{\text{равн}} \cdot \Delta S. \quad \text{Отсюда} \quad T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (4.7)$$

Таким образом, энергия Гиббса зависит от характера реакции (значения ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Зная величины ΔH и ΔS , можно рассчитать ΔG и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Пример 6. Пользуясь данными табл. 4.1, установить возможность или невозможность восстановления диоксида титана в стандартных условиях по реакции:



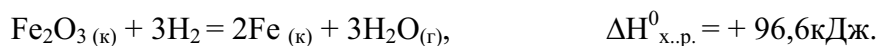
Решение Используя уравнение (4.6), рассчитываем $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}}$:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = 2\Delta G^{\circ}_f (\text{CO}) - \Delta G^{\circ}_f (\text{TiO}_2) = 2 \cdot (-137,1) - (-888,6) = 614,4 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 > 0$, восстановление TiO_2 при 298 К невозможно. Согласно закону сохранения энергии для обратного процесса окисления титана оксидом углерода

$\Delta G^0 = -614,4$ кДж, т.е. обратный процесс возможен.

Пример 7. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0 = 0,1387$ кДж/моль·К? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции по (4.5):

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,6 - 298 \cdot 0,1387 = 55,3 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру согласно уравнению (4.7), при которой $\Delta G = 0$ (состояние равновесия); Тогда

$$\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0, \quad \text{отсюда} \quad T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

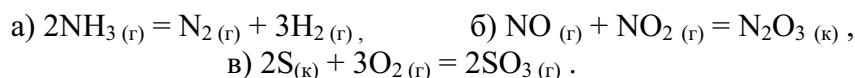
Следовательно, при температуре примерно 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 .

Пример 8. При некоторой температуре T эндотермическая реакция $\text{A} \rightarrow \text{B}$ практически идет до конца. Определить знак ΔS реакции.

Решение. То, что реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, указывает на то, что $\Delta G < 0$. Так как реакция эндотермическая, то $\Delta H > 0$. Из уравнения (4.5)

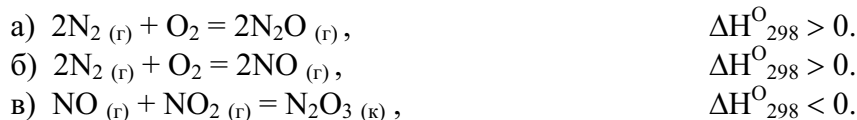
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{следует, что } \Delta S^0 \text{ должна быть } > 0.$$

Пример 9. Не проводя расчётов, определить, какие из перечисленных процессов возможны в изолированной системе:



Решение. В изолированной системе ($\Delta H = 0$) критерием самопроизвольного протекания процесса является увеличение энтропии. Учитывая, что газообразные вещества имеют большую энтропию, чем жидкие и твердые, заключаем, что с увеличением энтропии протекает реакция (а) (из 2 моль газа получается 4 моль). Реакции б) и в) протекают в обратном направлении (в реакции б) из газообразных веществ получилось кристаллическое, а реакция (в) сопровождается уменьшением объема газа).

Пример 10. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях:



Решение. а) определим изменение энтропии: так как количество газа уменьшается с трех молей до двух, энтропия уменьшается и $\Delta S < 0$. Возможность протекания реакции определяется энергией Гиббса ($\Delta G < 0$). Из анализа уравнения (4.5) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что при $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$ при любых температурах, т.е. эта **реакция невозможна при любых температурах**;

б) аналогично реакции (а);

в) для этой реакции энтропия уменьшается, так как из газообразных веществ получается кристаллическое, т.е. $\Delta S < 0$. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при достаточно низких температурах, при этом величина ΔH будет превышать по абсолютному значению член $T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

Из соотношения (4.5) видно, что самопроизвольно могут протекать и эндотермические процессы, для которых $\Delta H > 0$. Это возможно при высоких температурах, когда $\Delta S > 0$. При низких температурах знак ΔG определяется в основном энтальпийным фактором, т. е. $\Delta H < 0$.

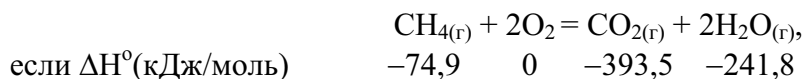
Тема 4. Химическая термодинамика

Вариант контроля

1. Изобарным называется химический процесс, протекающий при постоянном (постоянной) ...

- 1) ... давлении 2) ... объеме 3) ... температуре

2. Рассчитать тепловой эффект реакции:



3. Как изменяется энтропия при фазовых переходах:

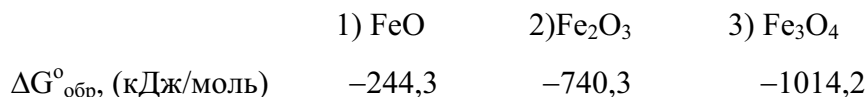
твёрдое вещество → жидкость → газ?

- 1) увеличивается 2) уменьшается 3) не изменяется

4. Какие процессы протекают самопроизвольно в изолированных системах?

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1) с увеличением энтропии | 2) с уменьшением энтропии |
| 3) с увеличением энтальпии | 4) с уменьшением ΔG° |

5. На основании энергии Гиббса образования веществ расположите вещества по уменьшению их термодинамической устойчивости:



6. Определить знаки ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 для реакции: $A(к) + B_2(г) = AB_2(к)$, протекающей при стандартной температуре в прямом направлении.

- 1) $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, $\Delta G^0 > 0$ 2) $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, $\Delta G^0 < 0$
3) $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 < 0$, $\Delta G^0 < 0$ 4) $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$, $\Delta G^0 > 0$

При каких температурах возможен данный процесс?

- 1) при высоких; 2) при любых; 3) при низких

ТЕМА 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ЦЕЛИ:

Знать и уметь:

1. Знать условия термодинамического равновесия.
2. Записывать закон действующих масс для химического равновесия (константа равновесия).
3. Знать связь константы равновесия с энергией Гиббса.
4. Пользоваться принципом Ле Шателье для определения условий смещения равновесия под воздействием тех или иных условий.

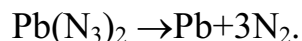
5.1. Химическое равновесие

Многие химические реакции не протекают до конца, то есть исходные реагенты не полностью превращаются в продукты. Такие реакции начинают протекать в одном направлении, затем за счет взаимодействия продуктов реакции идут в обратном направлении, то есть являются двусторонними. Их называют химически обратимыми.

Химические реакции могут быть практически необратимыми и совершенно необратимыми. Например, реакция



практически необратима; лишь при температурах в несколько тысяч градусов вода распадается на H_2 и O_2 . Примером совершенно необратимых реакций является разложение взрывчатых веществ, для которых $\Delta S > 0$ при $\Delta H < 0$, то есть $\Delta G < 0$ при любых температурах:



Необратимости способствуют такие условия, при которых один из продуктов является малорастворимым и выпадает в осадок, либо образуется в виде газообразного вещества, удаляемого из системы, либо является слабодиссоциирующим в реакционной среде веществом.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия, в котором силы, вызывающие процесс, уравниваются.

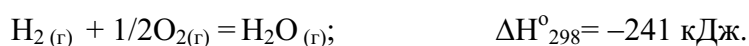
Химическим равновесием называют не изменяющееся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре состояние системы, содержащей вещества, способные к взаимодействию.

Как было показано в разделе 3.2, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, то есть $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае $\Delta G = 0$, что является **термодинамическим условием химического равновесия**. Существуют различные виды равновесных состояний.

Истинное (устойчивое, термодинамическое) **равновесие** системы характеризуется неизменностью во времени. При этом система изменяет состояние соответственно внешним воздействиям и его характеристики (например, концентрации) не зависят от того, с какой стороны система подходит к равновесию. Устойчивое равновесие является *динамическим*. Равновесное состояние сохраняется во времени не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Стационарным называют равновесие системы, которое поддерживается за счет внешнего воздействия, например путем постоянного давления реагентов и удаления продуктов.

Кажущееся (метастабильное, заторможенное) равновесие отличается тем, что для него выполняется только один признак – неизменность во времени. Например, смесь H_2 и O_2 может практически бесконечно находиться в неизменном, метастабильном состоянии. Однако это не истинное равновесие, так как, раз начавшись (от искры или действия платинового катализатора, который при этом химически не изменяется), процесс взаимодействия идет быстро и практически до конца с выделением тепла:



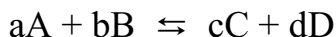
5.2. Константа равновесия

Количественной характеристикой равновесного состояния является величина, называемая **константой равновесия (K)**. В состоянии равновесия состав системы не меняется, то есть концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными (они называются **равновесными**).

В 1867 году норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ (реагентов) в степенях, равных стехио-*

метрическим коэффициентом, при $T = \text{const}$, является величиной постоянной.

Например, для обратимой реакции



закон действующих масс имеет вид

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5.1).$$

или, если вещества – газы,

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (5.2)$$

где $[A]$, $[B]$ и т. д. – равновесные концентрации веществ (моль/л);
 P_A , P_B и т. д. – парциальные давления газов.

Например, для реакции $2\text{CH}_4(g) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$

закон действующих масс запишется:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}^2} \quad \text{или} \quad K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2}.$$

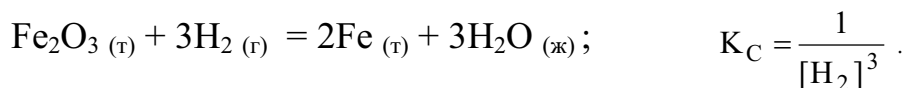
Если все реагенты газообразные и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить уравнением:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (5.3)$$

где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции; так что для рассматриваемой реакции $\Delta n = (1 + 3) - 2 = 2$ и $K_p = K_c (RT)^2$.

Константа равновесия обладает тем свойством, что она **не зависит от концентрации** реагентов и продуктов. В то же время константа равновесия **зависит от температуры**, – с увеличением температуры она увеличивается для эндотермических и уменьшается для экзотермических реакций.

В выражение ЗДМ включаются только концентрации растворов, концентрации или давления газов; конденсированные вещества в собственной фазе ($\text{H}_2\text{O}_ж$, $\text{KCl}_т$ и т. п.) в формулу не включаются. Например, для реакции



Так как Fe_2O_3 , Fe и H_2O – конденсированные вещества, то равновесие реакции зависит только от концентрации H_2 .

Константа равновесия – важнейшая термодинамическая характеристика реакции. По величине константы равновесия (K) можно судить о степени протекания реакции. При очень большом значении K равновесие реакции сильно сдвинуто вправо (в сторону продуктов), а при очень низком значении K реакция протекает в очень незначительной степени и равновесная смесь содержит преимущественно реагенты. Кроме того, по величине K можно вычислять концентрации реагентов и продуктов при достижении равновесия и, как будет показано ниже, ΔG реакции.

Пример 1. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ равновесные концентрации веществ составляют $[\text{CO}_2]_p = 0,3$; $[\text{CO}]_p = 0,2$; $[\text{COCl}_2]_p = 1,2$ моль/л. Вычислить константу равновесия системы и исходные концентрации CO и Cl_2 .

Решение. Найдем константу равновесия, подставив числовые значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20.$$

Исходная концентрация реагента равна сумме равновесной и израсходованной к моменту равновесия. Из уравнения реакции видно, что для образования 1 моль COCl_2 расходуется по 1 моль CO и Cl_2 . Следовательно,

$$[\text{CO}]_{\text{исх}} = [\text{CO}]_p + [\text{CO}]_{\text{изр}} = 0,2 + 1,2 = 1,4 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = [\text{Cl}_2]_p + [\text{Cl}_2]_{\text{изр}} = 0,3 + 1,2 = 1,5 \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Равновесие реакции $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ установилось при следующих концентрациях веществ: $[\text{N}_2] = 2,5$; $[\text{H}_2] = 1,8$; $[\text{NH}_3] = 3,6$ моль/л. Вычислите константу равновесия реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Согласно выражению 5.1:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{3,6^2}{2,5 \cdot 1,8^3} = 0,89.$$

Для нахождения исходных концентраций азота и водорода учтем, что согласно уравнению реакции, из 1 моль азота получилось 2 моль NH_3 . Расход азота составляет половину от полученного количества аммиака, т.е. 1,8 моль/л. Расход водорода в 3 раза больше, чем расход азота, т.е. составляет $1,8 \cdot 3 = 5,4$ моль/л. Таким образом:

$$[\text{N}_2]_{\text{исх}} = [\text{N}_2]_p + [\text{N}_2]_{\text{изр}} = 2,5 + 1,8 = 4,3 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{исх}} = [\text{H}_2]_p + [\text{H}_2]_{\text{изр}} = 1,8 + 5,4 = 7,2 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Константа равновесия системы $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при некоторой температуре равна 40. Определить, какая часть водорода и иода (%) перейдет в HI ,

если исходные концентрации этих веществ одинаковы и составляют 0,01 моль/л, а $[\text{HI}]_{\text{исх.}} = 0$.

Решение. При решении подобных задач используется стехиометрическое уравнение реакции. Обозначим через x расход водорода к моменту наступления равновесия. Следовательно, равновесная концентрация H_2 составит $[\text{H}_2]_{\text{p}} = (0,01 - x)$. Так как I_2 расходуется столько же, сколько и H_2 (по уравнению на 1 моль H_2 расходуется 1 моль I_2), то $[\text{I}_2]_{\text{p}} = (0,01 - x)$. Из уравнения видно, что к моменту равновесия HI получается в 2 раза больше, чем расходуется H_2 , следовательно, $[\text{HI}]_{\text{p}} = 2x$. Запишем выражение для константы равновесия и подставим числовые значения равновесных концентраций:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x) \cdot (0,01 - x)} = 40.$$

Уравнение имеет два корня: $x_1 = 0,0146$, $x_2 = 0,0076$. Из двух значений x следует выбрать то, которое отвечает условию задачи. Исходные концентрации H_2 и I_2 равны 0,01 моль/л. Таким образом, x не может иметь значение больше 0,01 и решение имеет одно значение 0,0076 моль/л. Таким образом, из 0,01 моль H_2 и I_2 прореагировало 0,0076 моль, что составляет

$$\frac{0,0076 \cdot 100}{0,01} = 76\%$$

5.3. Свободная энергия и константа равновесия

Для любого химического процесса общее соотношение между изменением свободной энергии при стандартных условиях ΔG° и изменением свободной энергии при любых других условиях определяется выражением

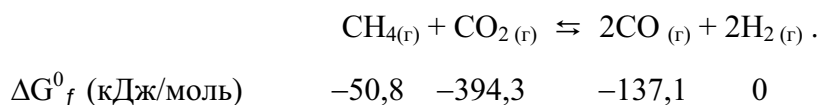
$$\Delta G^\circ_T = -RT \cdot \ln K, \quad (5.4)$$

Если стандартное состояние определено при 298 К, то уравнение (5.4) может быть записано в следующем виде:

$$K = \exp - \frac{\Delta G^\circ_{298}}{RT}. \quad (5.5)$$

Рассчитав величину ΔG°_{298} химической реакции, можно определить константу равновесия. Из уравнения (5.4) следует, что если величина ΔG° отрицательна, это означает, что $K > 1$. И наоборот, если $\Delta G^\circ > 0$, то $K < 1$.

Пример 4. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



Запишите закон действия масс для этой реакции.

Решение: Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0_{298} или $K_C = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4][\text{CO}_2]}$ прямой реакции. Последнее выражение и есть ЗДМ. Значения

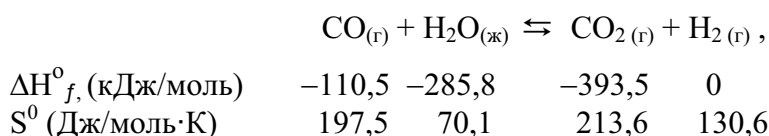
ΔG^0_{298} соответствующих веществ приведены в таблице 4.1. Используя уравнение (4.6), рассчитываем $\Delta G^0_{\text{x.p.}}$:

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = 2\Delta G^0(\text{CO}) - \Delta G^0(\text{CH}_4) - \Delta G^0(\text{CO}_2) = 2 \cdot (-137,1) - (-50,8 - 394,3) = +170,9 \text{ кДж.}$$

В соответствии с уравнением (5.5):
$$K = \exp -\frac{\Delta G^0_{298}}{RT} = \exp -\frac{170,9 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} \approx 10^{-30}.$$

То, что $\Delta G > 0$, а $K_p \ll 1$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298\text{K}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \cdot 10^5$ Па. Самопроизвольно при этих условиях будет протекать обратная реакция.

Пример 5. На основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий веществ (табл. 4.1) вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению. Запишите закон действующих масс и вычислите K_p .



Решение: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$, ΔH и ΔS находим по уравнениям (4.3) и (4.4):

$$\Delta H^0_{\text{x.p.}} = (-393,5 + 0) - (-110,5 - 285,8) = +2,80 \text{ кДж.}$$

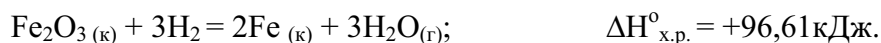
$$\Delta S^0_{\text{x.p.}} = (213,6 + 130,6) - (197,5 + 70,1) = 0,0766 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = +2,80 - 298 \cdot 0,0766 = -20,0 \text{ кДж.}$$

$$K = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}]} = \exp \frac{-\Delta G^0}{RT} = \exp \frac{20000}{8,31 \cdot 298} = 3,2 \cdot 10^3.$$

Концентрация $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ принимается равной 1 моль/л и не включена в ЗДМ, т.к. это конденсированное состояние.

Пример 6. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Запишите закон действующих масс для этой реакции. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0 = 0,1387$ кДж/моль·К? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ? Каково значение K при этой температуре?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \cdot 10^{-3} \text{ (кДж)} = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж.}$$

ЗДМ для этой реакции с учетом агрегатного состояния веществ: $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}$.

В то же время

$$K = \exp \frac{-\Delta G^0_{\text{x.p.}}}{RT} = \exp \frac{-\Delta H^0_{\text{x.p.}}}{RT} \cdot \exp \frac{S^0_{\text{x.p.}}}{R} = \\ = \exp \left(\frac{-96610}{8,31 \cdot 298} \right) \cdot \exp \left(\frac{138,7}{8,31} \right) = \exp \frac{-55280}{8,31 \cdot 298} = 2 \cdot 10^{-10}.$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$. При этом $\Delta H^0 = T\Delta S^0$, отсюда

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре примерно 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3

5.4. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G = 0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает протекать в прямом или обратном направлении (при этом говорят, что равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции). Через некоторое время система вновь становится равновесной с новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет это воздействие.** Проиллюстрируем принцип смещения равновесия на следующих примерах.

Пример 7. В каком направлении должно смещаться равновесие реакции



при а) добавлении N_2O_4 ; б) удалении NO_2 ; в) повышении давления; г) увеличении температуры?

Решение. Согласно принципу Ле Шателье:

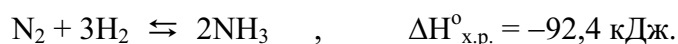
а) при добавлении N_2O_4 равновесие должно сместиться в направлении реакции, в результате которой концентрация этого вещества должна уменьшиться, т.е. в сторону прямой реакции (\rightarrow);

б) при удалении NO_2 из системы равновесие будет смещаться в направлении того процесса, в результате которого образуется дополнительное количество NO_2 (вправо \rightarrow);

в) при повышении давления равновесие смещается в направлении процесса, идущего с уменьшением объема (уменьшения числа молекул газа), т.е. в сторону обратного процесса (\leftarrow);

г) при повышении температуры равновесие смещается в направлении реакции, идущей с поглощением теплоты (эндотермической, $\Delta H > 0$), т.е. вправо (\rightarrow).

Пример 8. Определите, как изменится константа равновесия рассматриваемой реакции при изменении температуры:



Решение. Процесс синтеза аммиака является экзотермическим ($\Delta H^\circ < 0$). Следовательно, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие сместится в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты, обратной реакции, т.е. в сторону образования дополнительных количеств реагентов (N_2 , H_2). При этом K уменьшается. При понижении температуры K увеличивается, а равновесие смещается в направлении роста концентрации аммиака.

Пример 9. Для обратимой реакции

$3\text{CuO}(\text{т}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{т}) + \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \quad \Delta H^\circ = -240 \text{ кДж,}$
запишите математическое выражение константы равновесия и перечислите факторы, приводящие к смещению равновесия вправо.

Решение. Согласно выражению 5.1:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{NH}_3]^2}.$$

Напоминаем, что в выражение константы равновесия гетерогенной реакции входят только концентрации газообразных веществ, так как концентрации твердых веществ остаются, как правило, постоянными.

1. Протекание реакции вправо приводит к увеличению общего числа молей газов, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, давление надо понизить.
2. Так как прямая реакция протекает с выделением теплоты ($\Delta H^\circ < 0$), то температуру надо понижать.
3. Можно увеличить концентрацию NH_3 или уменьшить концентрации N_2 и H_2O .

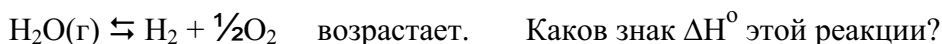
Тема 5. Химическое равновесие

Вариант контроля

1. В обратимой реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{D} + \text{C}$ равновесные концентрации реагирующих газов равны: $[\text{A}] = 0,06$; $[\text{B}] = 0,12$; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия реакции и начальную концентрацию В.

Как изменится значение константы равновесия при повышении давления (1 – увеличится, 2 – уменьшится, 3 – не изменится)

2. С ростом температуры значение константы равновесия реакции



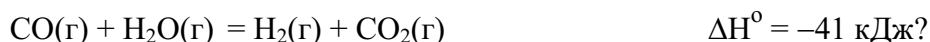
1) $\Delta H^\circ > 0$; 2) $\Delta H^\circ < 0$; 3) По данным задачи нельзя определить.

3. Для обратимой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г}); \Delta H^\circ = -198,8 \text{ кДж}$ установите соответствие между внешним воздействием и его влиянием на смещение равновесия:

| | <i>Внешние воздействия</i> | | <i>Смещение равновесия</i> |
|----|-------------------------------------|----|----------------------------|
| А) | Повышение температуры | 1) | В сторону продуктов |
| Б) | Увеличение давления | 2) | В сторону реагентов |
| В) | Повышение концентрации O_2 | 3) | Не смещается |
| Г) | Поглощение сорбентом SO_3 | | |
| Д) | Введение катализатора | | |

Ответ приведите набором пяти цифр без пробелов и запятых между ними.

4. Как изменяется константа равновесия при повышении температуры для реакции:



1) не изменяется 2) увеличивается 3) уменьшается

5. В каком направлении смещается равновесие обратимой эндотермической реакции при повышении температуры:



1) вправо 2) влево 3) не смещается

6. Укажите, равновесие каких реакций

- 1) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta H^\circ = -767 \text{ кДж};$
- 2) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta H^\circ = -483,6 \text{ кДж};$
- 3) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}); \Delta H^\circ = 180 \text{ кДж};$
- 4) $\text{I}_2(\text{к}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г}) + \text{S}(\text{т}); \Delta H^\circ = 30 \text{ кДж};$

смещается влево:

при повышении температуры

при уменьшении давления

ТЕМА 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Цели: 1. Знать влияние различных факторов на скорость реакции.

2. Записывать закон действующих масс для скорости реакции (кинетическое уравнение).

3. Определять порядок и молекулярность простых (элементарных) и сложных реакций.

4. Объяснять зависимость скорости реакции от температуры с использованием правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса.

5. Давать определение катализа, объяснять причину ускорения реакций в присутствии катализаторов.

6.1. Основные понятия и представления

Кинетика – раздел химии, изучающий протекание реакции во времени, зависимость скорости реакции от различных факторов, а также механизм реакции.

Скорость реакции – число элементарных реакций между взаимодействующими частицами в единицу времени. ($V_{x.p}$), измеряется изменением концентрации какого-либо реагента или продукта в единицу времени:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \text{ или } \frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}. \quad (6.1)$$

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

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$$
$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \dots \quad (6.2)$$

Под **механизмом реакции** в кинетике понимают путь реакции, т. е. через какие стадии протекает процесс.

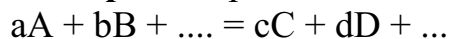
Простые (элементарные) реакции - реакции, протекающие в одну стадию и описываемые уравнением скорости реакции или кинетическим уравнением.

Сложные реакции - реакции, протекающие через несколько последовательных или параллельных стадий. В этом случае кинетическое уравнение описывает самую медленную (лимитирующую) стадию.

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

6.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

Так как скорость химической реакции зависит от столкновений, а количество столкновений в единице объема, очевидно, пропорционально концентрации сталкивающихся молекул, то можно предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, то есть для необратимой **простой** реакции



$$V = k[A]^a \cdot [B]^b \quad (6.3)$$

(закон действующих масс для кинетики).

Здесь k – константа скорости, то есть скорость реакции при $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Эти рассуждения верны лишь в том случае, если реакция **элементарная** (в одном столкновении участвуют a молекул А, b молекул В) и при этом сразу образуются конечные продукты С, D и т. д. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от $[A]$ и $[B]$, но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнении реакции не совпадают с a и b (они меньше их). В этом случае **кинетическое уравнение** записывается:

$$V = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (6.4)$$

Коэффициенты a и b в уравнении (5.3) носят название “**молекулярность**” реакции по веществу А и В, соответственно; сумма ($a + b$) – суммарная (общая) молекулярность простой реакции. Понятие “молекулярность” применимо только к простой реакции. Вычисления и наблюдения показывают, что ($a + b$) не может быть больше трех. Если для какой-либо реакции эта сумма больше трех, то можно утверждать, что реакция сложная. По количеству сталкивающихся в элементарном акте молекул реакции называют моно-, би- и тримолекулярными.

Показатели α и β в уравнении (5.4) носят название “**частный порядок**” реакции по веществу А и В, соответственно, а сумма ($\alpha + \beta$) – общий порядок реакции. Эти коэффициенты находят экспериментально, и они могут быть целыми, дробными, отрицательными и равными нулю.

Константа скорости (k) не зависит от концентраций реагентов, но зависит от природы реагентов, направления реакции (природы продуктов) и от температуры. Константу скорости находят из экспериментальных данных расчетом (известны V , $[A]$, $[B]$..., α , β ,...)

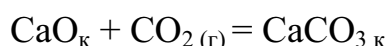
$$k = \frac{V}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (6.5)$$

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

- для реакции **первого порядка** ($\alpha + \beta + \dots = 1$) – $с^{-1}$;
- для реакции **второго порядка** – $л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$;
- для реакции **третьего порядка** – $л^2 \cdot с^{-1} \cdot моль^{-2}$.

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, поэтому *особенностью* кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности (S) на скорость реакции, при этом константа скорости $k = k' \cdot S$.

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрация в уравнении (6.4), как и в ЗДМ для равновесия, не учитывается. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид $V = k[\text{CO}_2]^\alpha = k'S[\text{CO}_2]^\alpha$,

а для реакции $\text{CaO}_k + \text{H}_2\text{O}_ж = \text{Ca(OH)}_{2_k}$ — $V = k = k'S$.

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

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

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

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

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

Решение. Кинетическое уравнение для скорости этой реакции в общем виде:

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

Данные таблицы позволяют найти порядки реакции по NO (α) и H_2 (β) методом понижения порядка реакции, т.е. анализируя опыты, в которых один из реагентов имеет неизменную концентрацию. Так, $[\text{NO}] = 0,01$ в первом и втором столбцах, при этом $[\text{H}_2]$ изменяется в 2 раза и скорость при этом тоже возрастает в 2 раза, т.е. порядок по H_2 (α) = 1.

$$V_1 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,01^\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}; \quad V_2 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta = 5 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 2 = 2^\beta \quad \beta = 1 \text{ (частный порядок по H}_2\text{)}.$$

Для второго и третьего столбцов, наоборот, $[\text{H}_2]$ одинакова, а $[\text{NO}]$ — различны, поэтому:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.3. Зависимость скорости от температуры

Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Первоначально Вант-Гофф экспериментально установил, что при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость возрастает в 2 ÷ 4 раза (правило Вант-Гоффа). Это соответствует степенной зависимости скорости от температуры:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T-T_0}{10}}, \quad (6.6)$$

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

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

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (6.7)$$

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

Не все столкновения молекул ведут к их взаимодействию. Чтобы произошла реакция, сталкивающиеся молекулы должны обладать энергией, превышающей среднее значение энергии всех молекул. Такие молекулы называют активными. Энергию, необходимую для активирования молекул, называют **энергией активации** данной реакции.

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

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (6.8)$$

Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции, для которых $E_a > 150$ кДж/моль, при комнатной температуре практически не протекают.

Пример 4. Константа скорости реакции первого порядка $2O_3 = 3O_2$ при $0^\circ C$ равна $1,4 \cdot 10^2$, а при $27^\circ C$ $1,38 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Найти скорость реакции при $0^\circ C$ и концентрации озона 0,1 моль/л и температурный коэффициент скорости реакции.

Решение. По условию реакция имеет первый порядок, поэтому кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k[O_3]^1 = 1,41 \cdot 10^2 \cdot 0,1 = 14,1 \text{ с}^{-1}.$$

Температурный коэффициент находим из выражения 6.6:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = \frac{1,38 \cdot 10^3}{1,4 \cdot 10^2} = \gamma^{2,7}; \quad \gamma = \sqrt[2,7]{9,86} = 2,3.$$

Пример 5. Определить энергию активации реакции и ее температурный коэффициент, если при 398 и $600^\circ C$ константы скорости равны, соответственно, $2,11 \cdot 10^{-4}$ и $6,25 \cdot 10^{-1}$.

Решение. E_a по двум значениям может быть рассчитана по формуле 6.8:

$$E_a = \frac{671 \cdot 873}{873 - 671} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,11 \cdot 10^{-4}} = 192633 \text{ Дж/моль} = 192,63 \text{ кДж}.$$

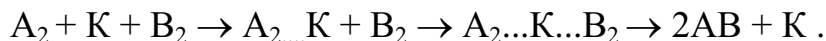
Температурный коэффициент находим из выражения (6.6), т.к. $V \propto k$:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,11 \cdot 10^{-4}} = \gamma^{20,2}; \quad \gamma = \sqrt[20,2]{29,62 \cdot 10^2} = 1,48.$$

6.4. Катализ

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ. **Катализатор – вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным.**

Например, для реакции $A_2 + B_2 = 2AB$
участие катализатора К можно выразить уравнением



Эти уравнения можно представить кривыми потенциальной энергии (рис. 6.1.).

Из рисунка 6.1 видно, что:

1) катализатор уменьшает энергию активации, изменяя механизм реакции, – она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации;

2) катализатор не изменяет ΔH реакции (а также ΔG , ΔU и ΔS);

3) если катализируемая реакция обратимая, катализатор не влияет на равновесие, не изменяет константу равновесия и равновесные концентрации компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции, тем самым ускоряя время достижения равновесия.

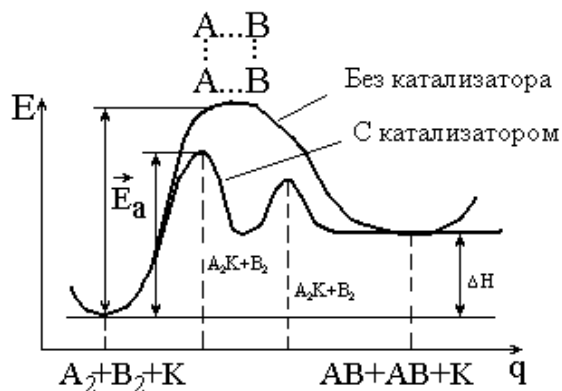


Рис. 6.1. Энергетическая схема хода реакции с катализатором и без катализатора

Очевидно, в присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_k . Поскольку в выражении для константы скорости реакции (уравнение 6.7) энергия активации входит в отрица-

тельный показатель степени, то даже небольшое уменьшение E_a вызывает очень большое увеличение скорости реакции: $\frac{V_k}{V} \approx e^{\Delta E_k / RT}$.

Пример 6. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25⁰ С, а предэкспоненциальный множитель в присутствии катализатора уменьшается в 10 раз.

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а в присутствии катализатора – через E_a^1 ; соответствующие константы скоростей реакций обозначим через k и k^1 . Используя уравнение Аррениуса (6.7) и принимая $k_0^1/k_0 = 10$, находим:

$$\frac{k^1}{k} = 0,1 \frac{e^{-E_a^1/RT}}{e^{-E_a/RT}} = 0,1 e^{(E_a - E_a^1)/RT}. \quad \text{Отсюда } \ln \frac{k^1}{k} = 2,3 \lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_a - E_a^1}{RT};$$

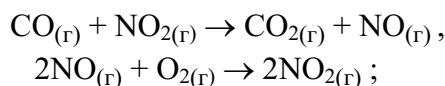
$$\lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_a - E_a^1}{2,3 \cdot RT} = \frac{(75,24 - 50,14)}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} - 1 = 4,40 - 1 = 3,4.$$

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

Таким образом, снижение энергии активации катализатором на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 2500 раз, несмотря на 10-кратное уменьшение предэкспоненциального множителя.

Каталитические реакции классифицируются по типу катализаторов и по типу реакций. Так, например, по агрегатному состоянию катализаторов и реагентов катализ подразделяется на **гомогенный** (катализатор и реагент образуют одну фазу) и **гетерогенный** (катализатор и реагенты – в разных фазах, имеется граница раздела фаз между катализатором и реагентами).

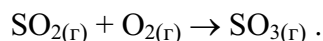
Примером гомогенного катализа может быть окисление СО до СО₂ кислородом в присутствии NO₂ (катализатор). Механизм катализа можно изобразить следующими реакциями:



и катализатор (NO₂) снова участвует в первой реакции.

Аналогично этому может быть катализирована реакция окисления SO₂ в SO₃; подобная реакция применяется в производстве серной кислоты "нитрозным" способом.

Примером гетерогенного катализа является получение SO₃ из SO₂ в присутствии Pt или V₂O₅:



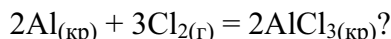
Эта реакция также применяется в производстве серной кислоты ("контактный" метод).

Гетерогенный катализатор (железо) применяется также в производстве аммиака из азота и водорода и во многих других процессах.

Тема 6. Химическая кинетика

Вариант контроля

1. Какое из математических выражений соответствует закону действующих масс для следующей элементарной реакции:



1) $V = k [\text{Al}]^2 [\text{Cl}_2]^3$

4) $V = k [\text{Al}] [\text{Cl}_2]$

2) $V = k [\text{Al}]^2$

5) $V = k [\text{Al}] + k [\text{Cl}_2]$

3) $V = k [\text{Cl}_2]^3$

6) $V = 2[\text{Al}] + 3[\text{Cl}_2]$

2. Укажите, во сколько раз увеличивается скорость простой реакции между газообразными веществами $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ при повышении давления в 6 раз.

3. В газовой среде протекает химическая реакция $\text{A} + 3\text{B} = \text{C}$.

Найдено, что при увеличении концентрации вещества А в 2 раза скорость реакции возрастает в 2 раза, при увеличении концентрации вещества В в 2 раза скорость реакции возрастает в 4 раза, Каков порядок реакции по веществу А и В? (указать через запятую).

4. Скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ зависит от концентрации реагентов следующим образом:

| | | | |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| [NO] | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| [O ₂] | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| V | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-2}$ |

Укажите правильный вид кинетического уравнения реакции.

1) $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^2$

2) $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^2$

3) $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]$

4) $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

5. Вычислите температурный коэффициент скорости химической реакции, константа скорости которой при 30°C и 50 °C равна $5 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

6. Вычислите время протекания химической реакции при 100 °C, которая при 40 °C протекает за 1 час и температурный коэффициент скорости которой равен 2,3.

7. Константа скорости химической реакции при 510 °C и 607 °C равна $3,6 \cdot 10^{-6}$ и $9,0 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Вычислите энергию активации этой реакции, ответ приведите в кДж/моль.

ТЕМА 7. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

ЦЕЛИ

Знать и уметь:

Знать основные способы выражения концентрации растворов и уметь проводить расчеты с их использованием.

7.1. Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. В химии используется несколько различных способов выражения концентрации. Кратко рассмотрим наиболее часто употребляемые.

Массовая доля (процентная концентрация) (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% , \quad (7.1)$$

$$m_{\text{р-ра}} = V \rho , \quad (7.2)$$

где V – объем раствора (мл); ρ – плотность раствора (г/мл).

Например: имеется раствор какого-либо вещества с массовой долей 5 %. Это значит, что 5 % от общей массы раствора приходится на растворенное вещество, и 95 % – на растворитель. Массовая доля вещества составляет 0,05.

Пример 1. В 450 г воды растворили 50 г вещества. Найти массовую долю вещества в растворе.

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

По формуле (7.1):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{50}{500} \cdot 100 = 10 \% .$$

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

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

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

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

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

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ г HCl} & - & 80 \text{ г H}_2\text{O} \\ X \text{ г} & - & 250 \text{ г.} \end{array} \quad \text{Отсюда } X = 62,5 \text{ г HCl.}$$

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

$$\begin{array}{rcl} 36,5 \text{ г HCl} & - & 22,4 \text{ л} \\ 62,5 \text{ г} & - & X \text{ л} \end{array} \quad X = 38,4 \text{ л.}$$

Пример 4. Из 500 г 10%-го раствора Na_2SO_4 выпариванием удалено 150 мл воды и получен раствор с плотностью 1,13 г/мл. Для полученного раствора укажите: массовую долю сульфата натрия (в %)/

Решение. Чтобы найти массовую долю вещества необходимо, согласно формуле 7.1, найти массу вещества и массу раствора. Масса вещества составляет 10% от массы раствора, т.е. $500 \cdot 0,1 = 50$ г. Масса раствора после выпаривания 150 мл воды стала равна 350 г.

Таким образом:
$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{50}{350} \cdot 100 \% = 14,3 \% .$$

Молярная концентрация или моляльность (C_M или M) – число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л)

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} \quad (7.3)$$

Пример 5. Сколько граммов KOH содержится в 500 мл 5 М раствора?

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

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

Молярная концентрация эквивалентов или нормальная (N) ($C_{\text{ЭК}}$) – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л)

$$C_{\text{ЭК}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{ЭКВ-ва}} \cdot V} \quad (7.4)$$

Пример 6. Сколько граммов сульфата алюминия нужно взять для приготовления 200 мл раствора с эквивалентной концентрацией 0,5 моль·экв?

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

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

Составим пропорцию: 1 л раствора – 0,5·57 г

$$0,2 \text{ л} \quad - \quad x \text{ г}, \quad x = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 57 = 5,7 \text{ г}$$

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

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

$$T = \frac{m}{V} . \quad (7.5)$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}}{1000} . \quad (7.6)$$

Моляльная концентрация или моляльность (C_m) – количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \text{ моль/кг растворителя.} \quad (7.7)$$

Пример 7. Вычислите молярную, эквивалентную концентрацию, моляльность и титр раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 15 % ($\rho = 1,1$ г/мл).

Решение. Чтобы найти молярную и эквивалентную концентрацию раствора, надо найти, сколько вещества растворено в 1 л раствора. По уравнению (7.2):

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

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

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

Следовательно, $C_M = m / M = 165 / 98 = 1,68$ моль/л (по 7.3).

$$C_{\text{ЭК}} = m / M_{\text{ЭК}} = 165 / 49 = 3,37 \text{ моль экв/л} (7.4). \quad T = m/V = 165 / 1000 = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Для нахождения моляльной концентрации используем выражение 7.7.

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{15 \cdot 1000}{98 \cdot 85} = 1,8 \text{ (моль/кг).}$$

Пример 8. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3 Н раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

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

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

$$C_{\text{ЭК К-ТЫ}} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14; \quad \text{отсюда} \quad C_{\text{ЭК К-ТЫ}} = (0,3 \cdot 0,14) / 42 = 0,1 \text{ Н.}$$

Поскольку $M_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$, т.е. 0,5 моль, то (C_M) кислоты составляет $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л.

Мольная доля (N_A) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов.

$$N_1 = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{раств-ля}}} ; \quad (7.8)$$

Например, для 8%-го раствора Na_2SO_4 ($M = 142$ г/моль):

$$N_A = \frac{8}{142} : \left(\frac{8}{142} + \frac{92}{18} \right) = \frac{0,056}{0,056 + 5,050} = 0,011.$$

Пример 9. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония. Какая масса NH_4Cl выделится из раствора при охлаждении его до 50 °С, если коэффициент растворимости соли при этой температуре равен 50?

Решение. *Растворимость* вещества измеряется концентрацией его насыщенного раствора. Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением *коэффициента растворимости*, т. е. массой вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Рассчитаем, сколько соли может раствориться при данной температуре в 500 г воды с учетом коэффициента растворимости:

| | | | |
|---------------------------|-----------|------|------------|
| в 100 г воды растворяется | 50 г соли | | |
| 500 г | — | X г, | X = 250 г. |

Следовательно, это предельная растворимость вещества при данной температуре, остальное, т.е. $(300 - 250) = 50$ г при охлаждении раствора выпадет в осадок.

Пример 10. При 60 °С насыщенный раствор KNO_3 содержит 52,4 % соли. Найти коэффициент растворимости соли при этой температуре.

Решение. Коэффициент растворимости находим из пропорции:

| | | |
|---|-----------------------|--------------------|
| На 47,6 г H_2O приходится | 52,4 г KNO_3 | |
| На 100 г H_2O | — | x г |
| | | Отсюда: x = 110 г. |

Таким образом, растворимость KNO_3 при 60 °С равна 110 г в 100 г воды.

Пример 13. При охлаждении 300 г 15 % раствора часть растворенного вещества выпала в осадок и концентрация раствора стала равной 8 %. Чему равна масса выпавшего в осадок вещества?

Решение. В 300 г 15 % раствора содержится 45 г вещества ($300 \cdot 0,15 = 45$). и 255 г растворителя ($300 - 45$). При охлаждении количество растворителя не изменилось. Содержание растворенного вещества в 255 г растворителя находим из пропорции:

| | | |
|----------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 92 г растворителя содержат | 8 г вещества (всего 100 г раствора) | |
| 255 г | — | x г |
| | | Отсюда x = 22,2 г. |

Таким образом, при охлаждении раствора в осадок выпало 22,8 г вещества ($45 - 22,2$).

Тема 7. Концентрация растворов

Вариант контроля

1. Чему равна массовая доля H_3PO_4 в растворе, полученного при растворении 18 г кислоты в 282 мл воды?
2. Найти молярную и эквивалентную концентрацию раствора, содержащего 9,4 г фторида бериллия в 400 мл водного раствора?
3. Какова молярная концентрация 20%-ного раствора соляной кислоты (HCl) плотностью 1,10 г/мл?
4. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в одном литре 12г щелочи, было израсходовано 24 мл 0,25N раствора кислоты. Чему равна эквивалентная масса щелочи?
5. К 200 г 50%-го раствора NaCl добавлено 300 мл воды и получен раствор с плотностью 1,15 г/мл. Для полученного раствора укажите (через запятую): массовую долю хлорида натрия (%) и молярную концентрацию.
6. Растворимость хлората калия при 70 °C равна 30,2 г, а при 30 °C – 10,1 г в 100 г воды. Сколько г соли выделится из 70 г насыщенного при 70 °C раствора, если его охладить до 30 °C?

ТЕМА 8. РАСТВОРЫ

ЦЕЛИ:

Знать и уметь:

1. Описывать свойства растворов неэлектролитов законами Рауля и Вант-Гоффа и пользоваться этими законами при различных расчетах.
2. Давать определение и приводить примеры растворов электролитов, объяснять механизм их образования теорией электролитической диссоциации.
3. Уметь записывать уравнения электролитической диссоциации солей, кислот и оснований и составлять ионные уравнения реакций.
4. Записывать выражение произведения растворимости и проводить по произведениям растворимости различные количественные расчеты для малорастворимых веществ.
5. Уметь записывать процессы гидролиза в молекулярном и ионном виде и определять pH растворов солей.
6. Уметь рассчитывать константу и степень гидролиза.

8.1. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Неэлектролиты – вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (**коллигативные свойства**), которые зависят только от концен-

трации растворенного вещества и природы растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором. Первый закон Рауля. Давление насыщенного пара является весьма важным свойством растворов, с которым связан и ряд других свойств. В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар. Одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$), которое при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара. При растворении нелетучего компонента в данном растворителе его концентрация уменьшается, и в результате уменьшается число молекул растворителя, переходящих в пар. Это вызывает нарушение равновесия жидкость–пар в сторону процесса конденсации, и давление пара над раствором снижается.

Следовательно, *давление насыщенного пара растворителя над раствором (P_1) всегда меньше, чем над чистым растворителем (P_1^0)*

Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация (молярная доля $\chi_{\text{в-ва}}$) растворенного вещества в растворе:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_{\text{в-ва}} \quad \text{или} \quad \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_{\text{в-ва}} \quad , \quad (8.1)$$

где $\chi_1 = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{раств-ля}}}$ – молярная доля вещества (см. тему 6);

ΔP – относительное понижение давления насыщенного пара растворителя.

Закон Рауля: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

Пример 1. Имеется 30 %-й раствор глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). На сколько понизится давление насыщенного пара над раствором, если давление пара воды при 25°C составляет 3,17 кПа? Вычислить давление насыщенного пара этого раствора.

Решение. Согласно выражению (7.6) найдем молярную долю вещества.

Молярная масса глюкозы равна 180 г/моль. В 30%-ном растворе содержится 30 г вещества и 70 г растворителя на каждые 100 г раствора.

$$N_1 = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{раств-ля}}}; \quad n_{\text{в-ва}} = \frac{m}{M} = \frac{30}{180} = 0,17 \text{ моль } (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6);$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m}{M} = \frac{70}{18} = 3,89 \text{ моль } (\text{H}_2\text{O}). \quad \Delta P = 3,17 \cdot \frac{0,17}{0,17 + 3,89} = 0,13 \text{ кПа.}$$

$$P_1 = P_1^0 - \Delta P = 3,17 - 0,13 = 3,04 \text{ кПа } (3040 \text{ Па}).$$

2. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$). $T_{\text{кип}}$ прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью. Любая жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления.

Поскольку давление пара растворов, в соответствии с законом Рауля, снижается, то температура кипения растворов всегда выше, чем температура кипения растворителя на величину $\Delta T_{\text{кип}}$.

1-е следствие из закона Рауля: *повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):*

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m \quad , \quad (8.2),$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = (T_1 - T^0)$; T_1 – температура кипения раствора; T^0 – температура кипения растворителя; K_3 – эбулиоскопическая постоянная растворителя.

3. Температура замерзания (кристаллизации) ($T_{\text{зам}}$). Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором понижает температуру замерзания раствора ($T_{\text{зам}}$).

2-е следствие из закона Рауля: *понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):*

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_4 \cdot C_m \quad , \quad (8.3)$$

где $\Delta T_{\text{зам}} = (T^0 - T_1)$; C_m – моляльная концентрация, K_4 – криоскопическая постоянная растворителя. K_3 и K_4 зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ.

Пример 2. При какой температуре будет кипеть и замерзать 30%-й раствор глюкозы ($C_6H_{12}O_6$)? K_3 и K_4 (H_2O) равны 0,52 и 1,86, соответственно.

Решение. Согласно (8.2) и (8.3) и (7.5):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m = K_3 \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{0,52 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 1,23; \quad t_{\text{кип}} = 100 + 1,23 = 101,23 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_4 \cdot C_m = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 4,4; \quad t_{\text{зам}} = 0 - 4,4 = -4,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

4. Осмотическое давление. Осмос – явление односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации.

Давление, которое требуется создать, чтобы остановить осмос из чистого растворителя в раствор, называется осмотическим (принцип Вант-Гоффа).

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T, \quad (8.4)$$

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

Пример 3. Чему равно при температуре $7,5^\circ\text{C}$ осмотическое давление раствора, в 1,5 л которого содержится 276 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$?

Решение. Согласно закону Вант-Гоффа (8.4), $P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$.

Молярная масса глицерина равна 92 г/моль, что составит $C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} =$

$$= \frac{276}{92 \cdot 1,5} = 2 \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3;$$

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

Изменение коллигативных свойств растворов с изменением концентрации используется на практике: для понижения температуры замерзания жидкостей (например, антифризы – растворы-теплоносители для охлаждения двигателей), а также для расчета некоторых свойств растворов, растворителей и растворенных веществ. Например, по любому из 4-х свойств можно определить молекулярную массу растворенного вещества.

Пример 4. 0,25 г нелетучего неэлектролита с неизвестной молекулярной массой растворили в 40 г четыреххлористого углерода CCl_4 . Температура кипения полученного раствора на $0,357^\circ\text{C}$ выше, чем у растворителя (CCl_4). Вычислите молекулярную массу растворенного вещества ($K_3 \text{ CCl}_4 = 5,3$).

Решение. Поскольку речь идет о повышении температуры кипения раствора, воспользуемся уравнением (8.2). Из этого уравнения выражаем:

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{K_3 \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = 5,3 \cdot \frac{0,25 \cdot 1000}{0,357 \cdot 40} = 92,8 \text{ г/моль}.$$

8.2. Растворы электролитов

Электролиты - вещества, растворы которых проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). К электролитам относятся вещества с ковалентной полярной или ионной связью.

Электролитическая диссоциация - процесс распада вещества на ионы при растворении в полярном растворителе. Основные положения теории электролитов описываются **теорией электролитической диссоциации Аррениуса**:

Степень электролитической диссоциации (α) - количественная характеристика диссоциации:

$$\alpha = \frac{\text{Число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее число молекул}}.$$

Сильные электролиты - степень диссоциации больше 30% и почти не зависит от концентрации раствора (растворы большинства солей, щелочей и некоторых кислот).

Слабые электролиты - степень диссоциации меньше 3% и уменьшается с ростом концентрации раствора (вода, ряд кислот, основания p-, d- b f- элементов).

Константа диссоциации (K_d) - константа равновесия для обратимого процесса диссоциации слабого электролита.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие:



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

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (8.5)$$

Так как $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot \alpha$, а $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C$ (C – концентрация), то $K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$ (а) и при $\alpha \ll 1$ $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}$ (б) . (8.6)

Выражение (8.6) – **закон разбавления Оствальда** для слабых электролитов, молекулы которых диссоциируют на 2 иона. При большем числе ионов выражение усложняется. Так, для электролита состава K_nA_m :

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

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

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

$$\alpha \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_d}{n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n-1}}} \quad (8.7)$$

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

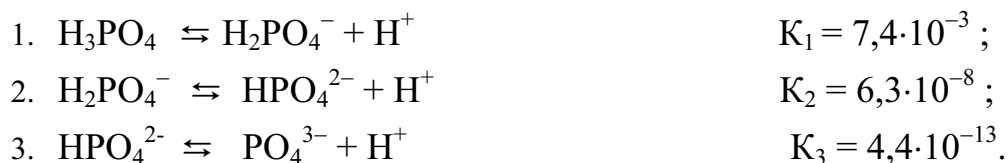
Пример 5. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $7 \cdot 10^{-4}$. Концентрация раствора 0,1 М. Вычислить степень диссоциации кислоты (%).

Решение. Из (7.6): $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 8,37 \cdot 10^{-2}$.

8.2.1. Диссоциация кислот, оснований и солей

В соответствии с теорией электролитической диссоциации Аррениуса кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы H^+ и соответствующие анионы; основания – на ионы OH^- и катионы; соли – на анионы и катионы.

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



Пример 6. Расположите ионы 1) H^+ , 2) HPO_4^{2-} , 3) PO_4^{3-} , 4) $H_2PO_4^-$, образующиеся при диссоциации ортофосфорной кислоты в порядке увеличения их концентрации. Какой из этих ионов имеет наименьшую концентрацию?

Решение. Исходя из констант диссоциации кислоты (они приведены выше), видно, что преобладающее значение имеет диссоциация по 1-ой ступени, а, следовательно, и концентрации ионов будут больше. Таким образом, ответом будет следующее расположение: **3241**. Наименьшую концентрацию имеет ион под номером **3**.

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



Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:



Основные соли: 1. $\text{MgOHCl} = \text{MgOH}^+ + \text{Cl}^-$, 2. $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$.

Пример 7. Сколько моль катионов и анионов содержится в 3-х л 0,5 М раствора сульфата алюминия?

Решение. В растворе соль диссоциирует по уравнению: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$.

Из уравнения следует, что из каждого моля сульфата алюминия получается 2 моль катионов алюминия и 3 моль анионов 3SO_4^{2-} . В растворе содержится 1,5 моль соли (0,5 М раствор содержит 0,5 моль в литре раствора, а в 3-х литрах – 1,5). Таким образом, из 1,5 моль при диссоциации получится 3 моль катионов и 4,5 моль анионов.

8.2.2. Свойства разбавленных растворов электролитов

Коллигативные свойства (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) для растворов электролитов всегда больше рассчитываемых по формулам (8.1 – 8.4), т. к. в этих растворах на самом деле больше частиц (ионов и молекул), чем растворено молекул. Это обстоятельство учитывается с помощью **изотонического коэффициента (i)**, который показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичной или полной диссоциации на ионы.

$$i = \frac{\Delta P_{\text{эксп}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кипю}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кип.}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{теор}}} = \frac{P_{\text{осм}}^{\text{эксп}}}{P_{\text{осм}}^{\text{теор}}} \quad (8.8)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1} \quad (8.9)$$

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

$$[\text{концентрация ионов}] = C_M \cdot \alpha \quad (8.10)$$

Тогда коллигативные свойства для растворов электролитов будут определяться по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta P &= i \cdot P_1^0 \chi; & \Delta T_{\text{кип}} &= i \cdot K_3 C_m; \\ \Delta T_{\text{зам}} &= i \cdot K_k C_m; & P_{\text{осм}} &= i \cdot CRT. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Пример 8. Вычислить осмотическое давление (при 17 °С) раствора Na₂SO₄, в 1л которого содержится 7,1 г растворенной соли. Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$) соли в растворе составляет 0,69 (69 %).

Решение. Производим вычисление $P_{\text{осм}}$ исходя из предположения, что никакой диссоциации в растворе нет. В этом случае согласно закону Вант-Гоффа (8.4):

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

Полученное значение следует увеличить в i раз, так как растворенное вещество является электролитом. Коэффициент i можно вычислить по приведенной выше формуле (8.9), т.е. $\alpha \cdot (k - 1) = (i - 1)$, $k = 3$. (Na₂SO₄ = 2Na⁺ + SO₄²⁻.)

Отсюда $i = 2\alpha + 1 = 2 \cdot 0,69 + 1 = 2,38$. $P_{\text{осм}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,38 \cdot 120,5 = 286,8$ кПа.

Пример 9. Моляльность раствора нитрата железа (III) 2 моль/кг H₂O. Степень диссоциации соли в растворе 100 % при 25 °С. K_3 воды 0,516 К/моль.

Чему равен изотонический коэффициент раствора и при какой температуре начнет кипеть раствор?

Решение. Раствор Fe(NO₃)₃ является сильным электролитом:

Fe(NO₃)₃ = Fe³⁺ + 3NO₃⁻, т.е. из каждого моля получается 4 моля ионов, поэтому, со-

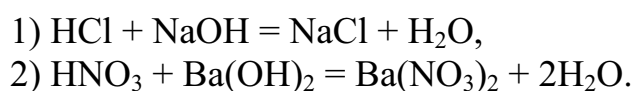
гласно выражению (8.9), $i = 4$. Определим $\Delta T_{\text{кип}}$ по формуле (8.11):

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_3 C_m = 4 \cdot 0,516 \cdot 2 = 4,13. \quad T_{\text{кип}} = 100 + 4,13 = 104,13 \text{ °С.}$$

8.2.3. Ионные реакции

Ионные уравнения – в таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а находящиеся в растворе сильные электролиты – в виде составляющих их ионов. При этом ионы, состояние диссоциации которых практически не изменяется, в ионно-молекулярном уравнении не указываются.

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



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

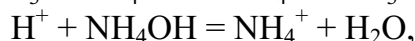
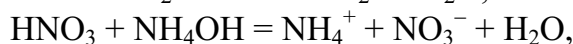
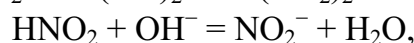
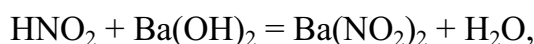


Сокращая одинаковые ионы слева и справа, получаем ионную реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



сущность реакции выражается другими ионными уравнениями которая имеет место в приведённых выше реакциях нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Движущей силой этой реакции является образование слабодиссоциирующей молекулы H_2O .

Если хотя бы один из реагентов – слабая кислота или слабое основание, то:

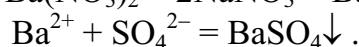
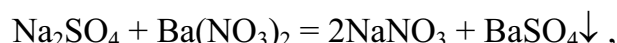


и характеризуются константами равновесия:

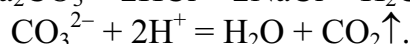
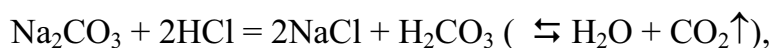
$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]},$$

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

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



$$K = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]};$$



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

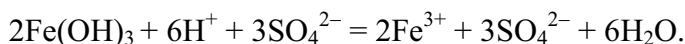
Пример 10. Записать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций между следующими веществами:

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

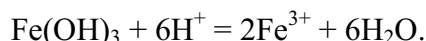
Решение. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, осадков (см. табл. 7.1), газов или молекул слабых электролитов (см. табл. 8.2). Запишем уравнение реакции:



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

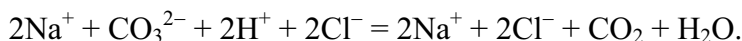


Ионы, не участвующие в реакции, сокращаются. Конечное уравнение имеет вид



б) В результате реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$

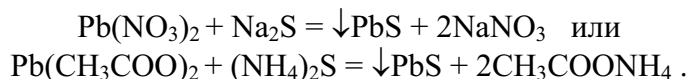
получается кислота, которая в момент образования распадается на CO_2 и H_2O .



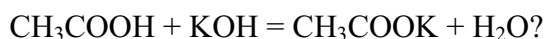
Конечное уравнение имеет вид $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Пример 11. По ионно-молекулярной реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ составьте два молекулярных уравнения.

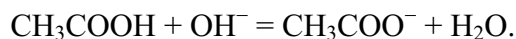
Решение. В левой части указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, из табл. 8.1 выбираем электролиты, содержащие эти ионы:



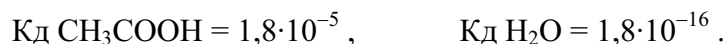
Пример 12. В какую сторону смещено равновесие в реакции:



Решение. В тех случаях, когда малорастворимые вещества (или слабые электролиты) имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее диссоциированных веществ. Запишем ионное уравнение данной реакции



В реакции участвуют два слабых электролита – уксусная кислота и вода. Сравним константы диссоциации этих веществ (табл. 8.2):



Следовательно, равновесие в этой реакции смещено в сторону образования более слабого электролита – воды, т.е. вправо. Однако до конца эта реакция протекать не будет: в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул кислоты и ионов OH^- , так что реакция раствора будет не нейтральной, а слабощелочной.

8.2.4. Электролитическая диссоциация воды Водородный показатель

Ионное произведение воды. Особая роль воды в химии определяется, в частности, тем, что она широко используется для приготовления растворов и как среда для проведения реакций. Поэтому важное значение имеет собственная диссоциация воды на ионы: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Константа равновесия этой обратимой реакции называется константой диссоциации (K_d):
$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$
.

Так как $[\text{H}_2\text{O}]$ – величина постоянная ($[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,6 \text{ моль}$), и мало отличающаяся от концентрации всех (диссоциировавших и недиссоциировавших) молекул воды, ее включают в константу, которую называют **ионным произведением воды (K_v)**:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_v, \quad (8.11)$$

то есть $K_d = K_v/55,6$.

ИП не зависит от концентраций ионов – если концентрация одного из них увеличивается, то другого – уменьшается так, что ИП остается неизменным. При 295К ионное произведение воды равно 10^{-14} . Отсюда

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

Ионное произведение, как и всякую константу равновесия, можно найти по термодинамическим данным ($\Delta G^0_{\text{дисс}}$):

$$K_d = \exp(-\Delta G^0_{\text{дисс}} / RT). \quad (8.12)$$

Пример 13. Какова концентрация OH^- -ионов в 0,01 М растворе HCl ?

Решение. В 0,01 М растворе сильного электролита HCl содержится 0,01 моль/л ионов H^+ . Используя выражение (8.11), получаем:

$$0,01 \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}; \quad \text{отсюда} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ (моль/л)}.$$

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

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{и} \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad . \quad (8.13)$$

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad . \quad (8.14)$$

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

Пример 14. Определить pH и pOH 0,005 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Решение. Так как щелочь двухосновная, то $[\text{OH}^-] = 2C_{\text{щелочи}} = 0,01$ моль/л. Найдем $[\text{H}^+]$ по формуле (8.11):

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

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

Или $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2$. Раствор щелочной ($\text{pH} > 7$).

Пример 15. Степень диссоциации циановодородной кислоты в сантимольярном растворе (0,01 М) равна 1% (0,01). Вычислить константу диссоциации кислоты и водородный показатель раствора.

Решение. Из выражения (8.6) найдем константу диссоциации:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}} \quad K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6} .$$

Найдем водородный показатель из выражения (8.13): $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Концентрацию ионов водорода находим по формуле (8.10):

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{М}} = 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-4}, \quad \text{отсюда} \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4 .$$

Таблица 8.1.

Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимое, М – малорастворимое, Н – практически нерастворимое вещество; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

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

Таблица 8.2

Константы и степени диссоциации некоторых слабых электролитов

| Электролиты | Формула | Числовые значения констант диссоциации | Степень диссоц. в 0,1Н р-ре, в %. |
|-------------------------|--------------------------|--|-----------------------------------|
| Азотистая к-та | HNO_2 | $K = 4,0 \cdot 10^{-4}$ | 6,4 |
| Аммиак (гидроксид) | NH_4OH | $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ | 1,3 |
| Муравьиная к-та | HCOOH | $K = 1,76 \cdot 10^{-4}$ | 4,2 |
| Ортоборная к-та | H_3BO_3 | $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$ | 0,007 |
| Ортофосфорная кислота | H_3PO_4 | $K_1 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$ | 27 |
| Сернистая к-та | H_2SO_3 | $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ | 20 |
| Сероводородная кислота | H_2S | $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$ | 0,07 |
| Синильная кисл. | HCN | $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$ | 0,009 |
| Угольная кислота | H_2CO_3 | $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ | 0,17 |
| Уксусная кислота | CH_3COOH | $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ | 1,3 |
| Фтороводородная кислота | HF | $K = 7,2 \cdot 10^{-4}$ | 8,5 |

8.2.5. Гидролиз солей

Гидролиз – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды



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

Часто возникает необходимость быстрой качественной оценки силы оснований и кислот без использования соответствующих табличных данных (табл. 8.2). Поэтому полезно сформулировать несколько простейших правил, пригодных для растворов обычных (~ 0,1М) концентраций.

1. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочно-земельными металлами и Tl^+ , причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона. Остальные основания – слабые.

2. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона. Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} – довольно сильные, их сила уменьшается в этом ряду; основание $Mg(OH)_2$ – средней силы, а $Be(OH)_2$ – слабое.

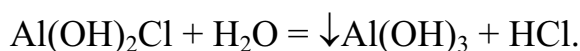
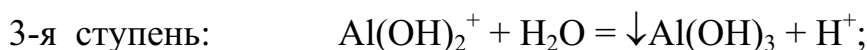
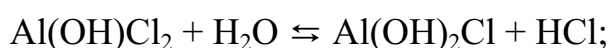
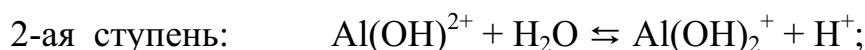
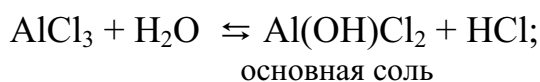
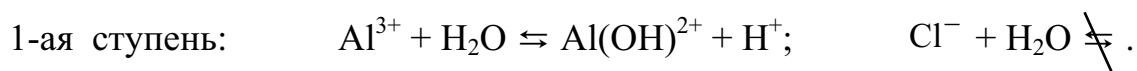
3. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи $H-E$ и уменьшением отрицательного заряда E^{n-} .

Таким образом, в ряду HF , HCl , HBr , HI сила кислоты возрастает (HF – слабая кислота, хотя она и весьма активна во многих реакциях, например, растворяет стекло, кварц!); однако, HF все же сильнее, чем H_2O , и тем более чем H_3N .

4. В случае кислородных кислот общей формулы H_nXO_m сила кислоты увеличивается с ростом $(m - n)$ в формуле кислоты. Например, в $HClO_4$, HNO_3 , H_3PO_4 и H_3BO_3 величина $(m - n)$ равна 3, 2, 1 и 0, соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается (K_1 от 10^{10} в $HClO_4$ до примерно 10^{-10} в H_3BO_3);

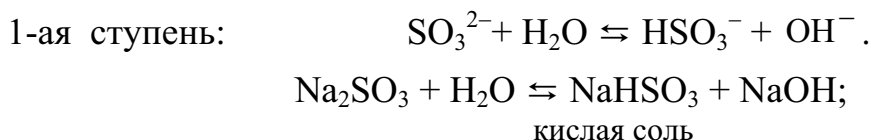
при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома X . Например, H_3AsO_3 – слабая кислота, H_3SbO_3 – амфотерное соединение, H_3BiO_3 – почти не проявляет кислотных свойств, и лучше говорить, что $Bi(OH)_3$ – слабое основание.

1. *Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты* проходит **по катиону**, при этом может образоваться слабое основание или основная соль, если катион имеет заряд больше единицы. В этом случае в растворе увеличивается концентрация H^+ и pH раствора уменьшится (среда кислая, $pH < 7$):



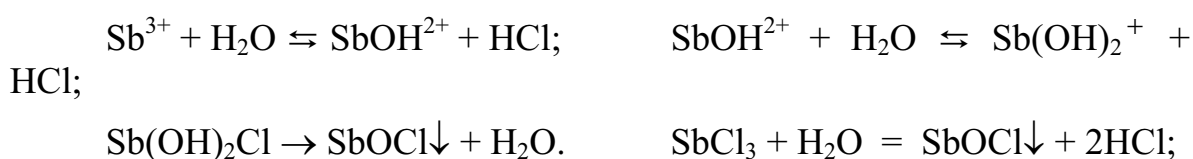
Гидролиз данной соли проходит в **три** ступени, так как заряд катиона равен трем.

2. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания проходит по **аниону**, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль (если заряд аниона больше единицы). В результате гидролиза в растворе образуются OH^- . pH раствора увеличивается (среда щелочная, $\text{pH} > 7$):

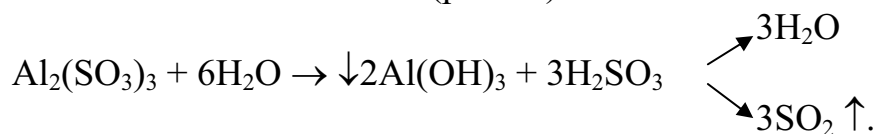


Гидролиз этой соли протекает в **две** ступени (т. к. заряд аниона равен двум).

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

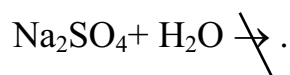


3. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит нацело с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания ($\text{pH} \approx 7$):



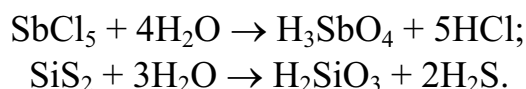
Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется H^+ , при гидролизе аниона – OH^- , далее происходит образование из них H_2O (с выделением энергии), что и смещает равновесие гидролиза вправо.

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



Соли такого типа гидролизу не подвергаются, а растворы практически нейтральны ($\text{pH} \approx 7$).

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



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

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

Пример 16. Добавлением каких из приведенных веществ можно уменьшить гидролиз соли Na_2CO_3 : а) HCl , б) NaOH , в) H_2O ?

Решение. Запишем ионное уравнение гидролиза: $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Поскольку процесс гидролиза является обратимым, то в соответствии с законом действия масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. В присутствии щелочи концентрация OH^- - ионов возрастает, равновесие смещается влево и гидролиз подавляется. При добавлении кислоты происходит связывание OH^- - и H^+ - ионов в воду и равновесие смещается вправо, гидролиз усиливается.

Следовательно, уменьшить гидролиз Na_2CO_3 можно добавлением NaOH .

Усилить гидролиз – добавлением кислоты или разбавлением раствора (а, в).

Пример 17. Укажите, при гидролизе каких солей 1) KCl , 2) Na_3PO_4 , 3) ZnSO_4

а) среда раствора щелочная; б) образуются ионы H^+ ; в) образуется кислая соль?

Решение: а) Соль KCl образована сильным основанием (KOH) и сильной кислотой (HCl), следовательно, гидролиз не протекает, среда нейтральная ($\text{pH} \approx 7$);

Соль Na_3PO_4 образована сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой (H_3PO_4), следовательно, гидролиз протекает по аниону, основание сильнее кислоты – среде щелочная, $\text{pH} > 7$;

Соль ZnSO_4 образована слабым основанием $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз идет по катиону, среда кислая (кислота сильнее основания, $\text{pH} < 7$).

Таким образом: а) ответ 2; б) ответ 3; в) ответ 3.

Совместный гидролиз 2-ух солей

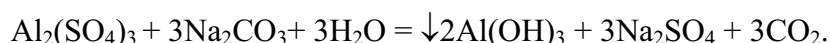
Пример 18. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 выпадает осадок и выделяется газ. Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящих процессов.

Решение. В растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , взятых порознь, устанавливается равновесие:

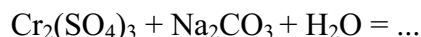


и гидролиз этих солей ограничивается практически этой первой стадией.

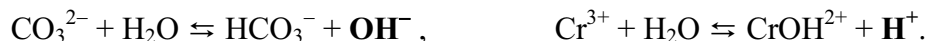
Если смешать растворы этих солей, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O , равновесие смещается вправо и гидролиз идет до конца.



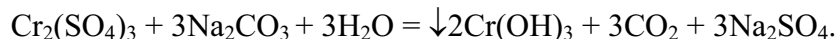
Пример 19. Для реакции совместного гидролиза двух солей укажите молекулярную массу образующегося нерастворимого вещества и выделяющегося газа:



Решение. Первые ступени обратимого гидролиза солей хрома (+3) и карбоната натрия описываются следующими ионными уравнениями:

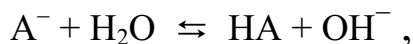


В результате смешивания этих растворов гидролиз усиливается и проходит по всем ступеням до конца (при этом образуется слабая кислота H_2CO_3 и слабое основание) вследствие реакции нейтрализации: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.



(Образующаяся слабая кислота H_2CO_3 в момент образования разлагается на газ и воду $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Таким образом, молярная масса нерастворимого вещества $\text{Cr}(\text{OH})_3$ $M = 103$ г/моль, а молярная масса газа (CO_2) = 44 г/моль.

Количественные характеристики гидролиза. Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью α_{Γ} (доля гидролизированных единиц) и константой K_{Γ} . При этом K_{Γ} можно выразить через $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{д}}$ слабой кислоты ($K_{\text{д,к}}$) или основания ($K_{\text{д,осн}}$). Например, для гидролиза по аниону:



$$K_{\Gamma}^{\text{ан}} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д,кисл}}}; \quad (8.15)$$

для катиона:

$$K_{\Gamma}^{\text{кат.}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д,осн}}}. \quad (8.16)$$

Для соли слабого основания и слабой кислоты (гидролиз по катиону и по аниону):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д,осн}} \cdot K_{\text{д,к-ты}}} . \quad (8.17)$$

Из этих формул видно, что **чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем сильнее гидролиз.**

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

$$\alpha_{\Gamma} \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} . \quad (8.18)$$

Пример 20. Указать, не производя вычислений, какая из двух солей – Na_2SO_3 или Na_2CO_3 сильнее гидролизуется?

Решение. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо сравнить константы диссоциации кислот – H_2SO_3 и H_2CO_3 . Из таблицы 8.2 следует, что H_2SO_3 является более сильной кислотой ($K = 1,7 \cdot 10^{-2}$), чем H_2CO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Следовательно, согласно (8.15), Na_2CO_3 гидролизуется в большей степени, чем Na_2SO_3 .

Пример 21. Определить α_{Γ} , K_{Γ} и pH 0,01 М раствора $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (табл. 8.2).

Решение. Запишем уравнение гидролиза $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Так как NaOH – сильное основание, а CH_3COOH – слабая кислота, то среда будет щелочная. Найдем константу гидролиза по формуле (8.15):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д,к}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \cdot 10^{-9} .$$

Найдем степень гидролиза по формуле (8.18): $\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{0,5 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$.

Для нахождения pH рассчитаем концентрацию ионов OH^- (по 8.10):

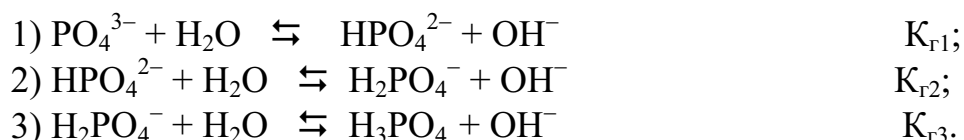
$$[\text{OH}^-] = \alpha_{\Gamma} \cdot C_{\text{М}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)} .$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,2 \cdot 10^{-6} = 5,6 . \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,6 = 8,4 .$$

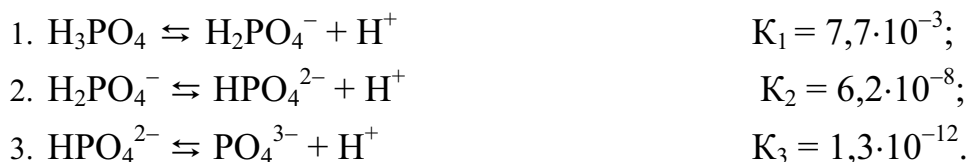
Среда действительно щелочная ($\text{pH} > 7$).

В случае гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований, в принципе, нужно учитывать гидролиз по второй, третьей, и т.д. ступеням. Однако обычно достаточно учета гидролиза по первой ступени, так как $K_{\text{д,к}}$ и $K_{\text{д,осн}}$, подставляемые в формулы (8.15–8.17), отличаются для последовательных ступеней диссоциации в десятки и сотни тысяч раз.

Например, в случае гидролиза ортофосфата калия процесс гидролиза идет по трем ступеням:



Роль слабой кислоты для 1-й ступени играет ион HPO_4^{2-} , для 2-й – H_2PO_4^- и для 3-й – H_3PO_4 ; соответственно константа диссоциации кислоты для первой ступени будет K_3 , для второй – K_2 и для третьей – K_1 (табл. 8.2):



Используя формулу (8.15), рассчитаем константы гидролиза по всем ступеням:

$$K_{r1} = \frac{K_b}{K_{d,3}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}; \quad K_{r2} = \frac{K_b}{K_{d,2}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

;

$$K_{r3} = \frac{K_b}{K_{d,1}} = \frac{10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

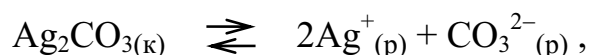
Проведенные расчеты показывают, что действительно вклад 2-й и 3-й ступени незначителен. Поэтому при расчете pH используют данные по первой ступени.

8.2.6. Произведение растворимости

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

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

Например, для труднорастворимого соединения Ag_2CO_3 можно записать следующий обратимый процесс:



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

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

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

Правила записи выражений для произведения растворимости ничем не отличаются от правил записи любых выражений для K_p . **Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту, при соответствующем ионе в уравнении равновесия.**

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

$$S = \sqrt{\text{ПР}}, \quad \text{а} \quad \text{ПР} = S^2. \quad (8.19)$$

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

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}} \quad \text{или} \quad \text{ПР} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}. \quad (8.20)$$

Очевидно, что ПР, кроме того, можно найти по термодинамическим данным, так как $\text{ПР} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{298}}{RT}\right)$. (8.21)

Пример 22. ПР (CaF_2) = $3,9 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость CaF_2 в воде (в граммах на литр и в моль на литр)?

Решение. Равновесие растворения описывается уравнением:



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

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

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

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

Следовательно, растворимость CaF_2 , выраженная в моль/л, равна $2,1 \cdot 10^{-4}$.

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

Тема 8. Свойства растворов

Вариант контроля

1. Даны 25%-ные растворы 1) метанола CH_3OH , 2) этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3) этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ и 4) глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Расположите растворы в порядке увеличения давления насыщенного пара воды над раствором.

2. Рассчитать величину осмотического давления раствора (в кПа), содержащего в 1 л 3,1 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Температура раствора 21 °С.

3. При 25 °С в 100 г воды растворено 4,6 глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Эбуллиоскопическая константа воды равна 0,516. При какой температуре будет кипеть этот раствор?

4. Раствор, содержащий 0,64 г карбоната натрия в 120 г воды, замерзает при $-0,251$ °С. Вычислить степень диссоциации соли (в %). K_K воды равна 1,85.

5. Как соотносятся температуры кипения разбавленных растворов CrCl_3 (t_1), CH_3COOH (t_2), NaOH (t_3) одинаковой молярной концентрации?

1) $t_1 = t_2 = t_3$

2) $t_1 < t_2 < t_3$

3) $t_2 < t_3 < t_1$

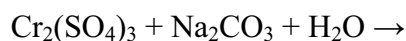
6. Имеются два раствора с $\text{pH} = 10$ и $\text{pH} = 6$. В каком из этих растворов концентрация водородных ионов больше и во сколько раз?

7. Степень диссоциации гидроксида аммония в 0,001 Н растворе равна 13,4%. Вычислить константу диссоциации NH_4OH .

8. Для ортофосфорной кислоты укажите число ступеней диссоциации и ион с наименьшей концентрацией.

9. Для процесса гидролиза сульфида натрия укажите заряд аниона соли, образующейся по первой ступени.

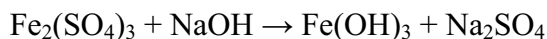
10. Для реакции совместного гидролиза двух солей укажите молярную массу выделяющегося газа и вещества, выпадающего в осадок



Реакции в растворах электролитов

Вариант контроля

1. Для реакции, схема которой приведена в молекулярном виде

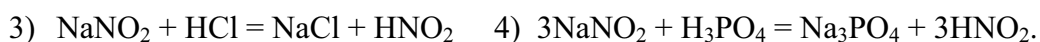
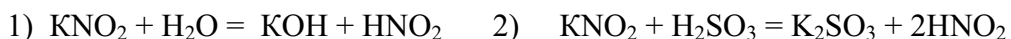


напишите на черновике краткое ионно-молекулярное уравнение. В ответе укажите округлённую молекулярную массу вещества в правой части этого уравнения.

2. Напишите на черновике уравнение гидролиза сульфита натрия. В ответе укажите округлённую молекулярную массу соли, образующейся на первой ступени гидролиза.

3. Для реакции совместного гидролиза двух солей $Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O =$ напишите формулу вещества, выпадающего в осадок.

4. Какое из молекулярных уравнений соответствует ионному: $NO_2^- + H^+ = HNO_2$?



5. Установите соответствие между формулой соли и средой её раствора:

| <i>Формула</i> | <i>Среда</i> |
|-----------------|----------------|
| А. $Zn(NO_3)_2$ | 1) кислая |
| Б. NH_4Cl | 2) щелочная |
| В. K_2S | 3) нейтральная |
| Г. $NaNO_3$ | |

Ответ приведите набором четырёх цифр без запятых и пробелов между ними.

6. Установите соответствие между веществом, которое добавляют к раствору хлорида цинка, и его влиянием на гидролиз $ZnCl_2$:

| <i>Вещество</i> | <i>Эффект</i> |
|-----------------|---------------|
| А. H_2O | 1) усиливает |
| Б. $HCl(p)$ | 2) ослабляет |
| В. $KOH(k)$ | 3) не влияет |
| Г. $K_2SO_4(k)$ | |

Ответ приведите набором четырёх цифр без запятых и пробелов между ними.

ТЕМА 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

ЦЕЛИ: Знать и уметь: 1. Определять окислители и восстановители.

2. Уравнивать окислительно-восстановительные реакции.

3. Рассчитывать окислительные и восстановительные эквиваленты.

4. Определять тип окислительно-восстановительной реакции.

Окислительно-восстановительными (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ

Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. **Окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – ее уменьшению.**

Атом, находящийся в **высшей степени окисления**, может быть только **окислителем**, если он находится в **низшей степени окисления** – только **восстановителем**, а если он обладает **промежуточной степенью окисления**, то может быть **и окислителем, и восстановителем**.

Например: N^{+5} (HNO_3), S^{+6} (H_2SO_4) – проявляют только окислительные свойства (высшая степень окисления); N^{+4} (NO_2), S^{+4} (SO_2) – проявляют окислительные и восстановительные свойства (промежуточные степени окисления); N^{-3} (NH_3), S^{-2} (H_2S) – проявляют только восстановительные свойства (низшие степени окисления).

Пример 1. Исходя из степеней окисления (ω) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , $KMnO_4$, определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства?

Решение. Степень окисления (ω) N в указанных соединениях, соответственно, равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); (ω)S, соответственно, равна: $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); (ω) Mn, соответственно, равна: $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , $KMnO_4$ – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение. а) Степень окисления S в H_2S равна -2 , а I в HI равна -1 . Так как и сера, и иод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут;

б) в H_2S $\omega(S) = -2$ (низшая); в H_2SO_3 $\omega(S) = +4$ (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является в этом случае окислителем; H_2S – восстановителем, а продуктом может быть S ($\omega = 0$).

в) в H_2SO_3 $\omega(S) = +4$ (промежуточная); в $HClO_4$ $\omega(Cl) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства; а продуктами могут быть H_2SO_4 и HCl.

Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения окислительно-восстановительной реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов.

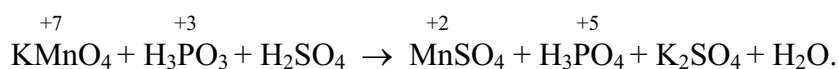
9.1. Уравнивание ОВР

Рассмотрим некоторые методы составления уравнений для реакций окисления-восстановления.

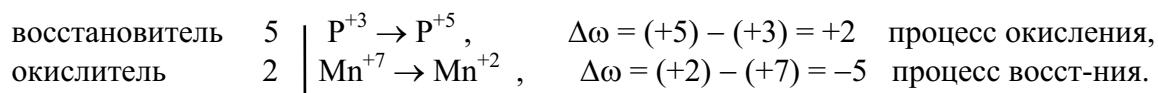
Метод баланса степеней окисления. Для нахождения коэффициентов учитывают правило, согласно которому суммарное изменение степеней окисления окислителя и восстановителя в реакции равно нулю; то

есть повышение степени окисления восстановителя равно ее понижению у окислителя.

Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Решение. Определяем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в уравнениях:

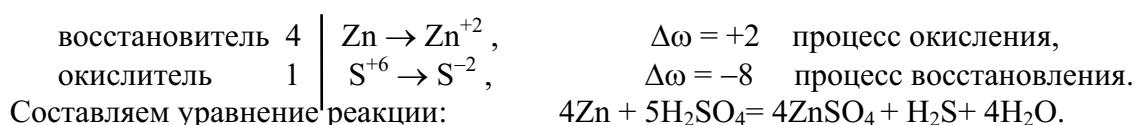


Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь следующий вид:



Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, принимая максимальное восстановление последней.

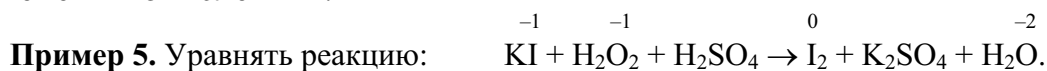
Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера в степени окисления (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как р-элемента VI А группы равна -2. Цинк, как металл II В группы, имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в уравнениях:



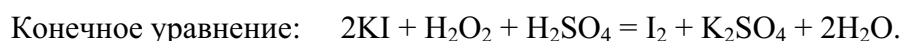
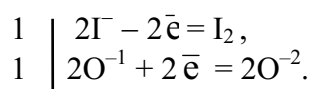
Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, так как еще четыре моля кислоты идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} (то есть H_2SO_4 – и окислитель, и среда реакции). Далее по балансу атомов водорода определяют количество (моль) воды. Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс кислоты.

При повышении степени окисления протекает процесс окисления, а само вещество является восстановителем. При понижении степени окисления протекает процесс восстановления, а само вещество является окислителем.

Описанный метод уравнивания ОВР носит название “метод баланса по степеням окисления”.



Решение. Изменение степени окисления претерпевают иод и кислород. Составляем уравнения баланса:



9.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

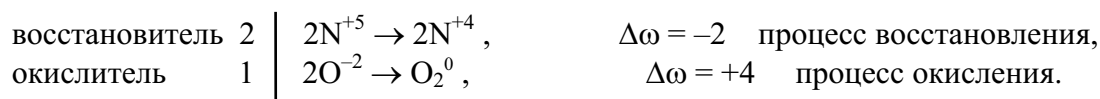
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

1. **Межмолекулярные** окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ. Реакции, рассмотренные в примерах 3–5, относятся к этому типу.

2. **Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений. Например, в реакции



изменяет степень окисления азот ($\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$) и атом кислорода ($\text{O}^{-2} \rightarrow \text{O}_2^0$), находящиеся внутри молекулы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.



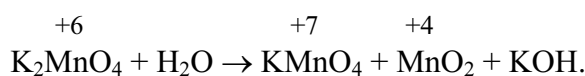
Составляем уравнение реакции: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

3. **Реакции самоокисления-самовосстановления** (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

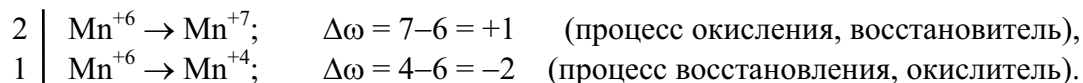
Пример 6. Используя метод баланса, уравнивать реакцию:



Решение Определим степени окисления участвующих в окислительно-восстановительном процессе элементов до и после реакции:



Из сравнения степеней окисления следует, что марганец одновременно участвует в процессе окисления, повышая степень окисления с +6 до +7, и в процессе восстановления, понижая степень окисления с +6 до +4.

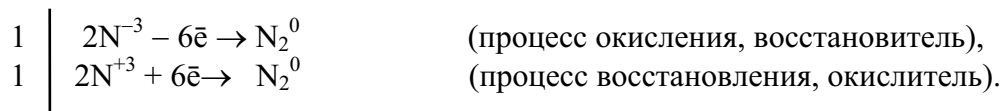
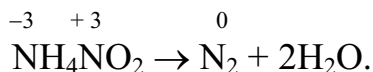


Поскольку в данной реакции окислителем и восстановителем выступает одно и то же вещество (K_2MnO_4), коэффициенты перед ним суммируются. Записываем уравнение:



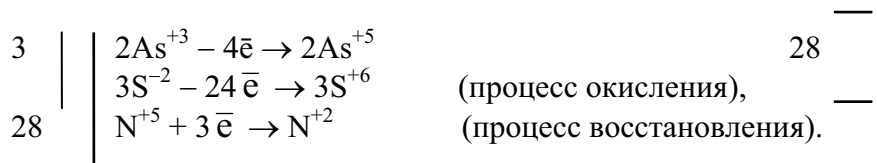
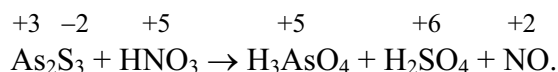
В этом случае K_2MnO_4 является одновременно и окислителем, и восстановителем.

4. Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (то есть обратные ранее рассмотренным), являются процессами **контрдиспропорционирования** (коммутации), например

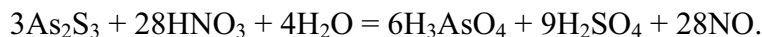


Наиболее сложными являются окислительно-восстановительные реакции, в которых окислению или восстановлению подвергаются одновременно атомы или ионы не одного, а двух или нескольких элементов.

Пример 7. Используя вышеизложенные положения, уравнять реакцию:



Суммируем левые и правые части с учетом полученных коэффициентов и записываем уравнение:

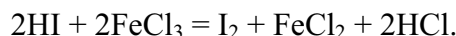


9.3. Эквиваленты окислителя и восстановителя

При вычислении эквивалентов элементов и их соединений уже указывалось, что их значения определяются характером превращений, которые они претерпевают в химических реакциях. Это положение сохраняет свою силу при вычислении эквивалентов окислителей и восстановителей, поскольку окислительно-восстановительный процесс очень часто протекает различно в зависимости от концентрации окислителя или восстановителя, температуры, среды и т. д.

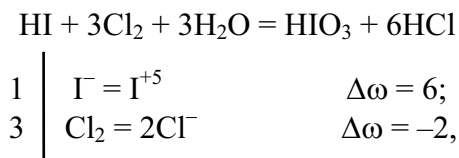
Эквивалентная молярная масса окислителя и восстановителя определяется делением молярной массы на **изменение степени окисления** (на 1 моль вещества) в рассматриваемой реакции.

Например, действуя в качестве восстановителя, HI окисляется солями железа (III) до элементарного йода по реакции



В этой реакции показатель эквивалентности (Z) восстановителя равен 1 (на 1 моль HI), а его эквивалентная масса $M_{\text{эк}} = \frac{M}{Z} = \frac{128}{1} = 128$ (г/моль).

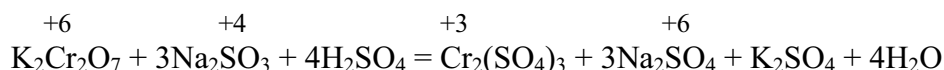
Если же к раствору HI добавить избыток хлорной воды, что приведет к образованию иодноватистой кислоты по реакции:



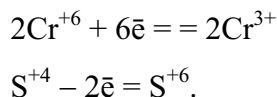
то показатель эквивалентности восстановителя равен 6, то есть

$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{Z} = \frac{128}{6} = 21,33 \text{ (г/моль)}.$$

Пример 8. Определить эквивалентные массы окислителя и восстановителя в реакции:



Решение. Окислителем в этой реакции является $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а восстановителем – Na_2SO_3 .



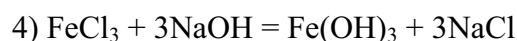
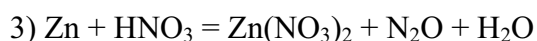
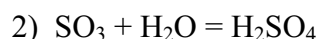
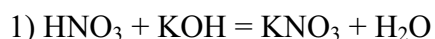
Отсюда $M_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{|\Delta\omega_{\text{ок}}|} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль}.$

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{|\Delta\omega_{\text{восст.}}|} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль}.$$

Тема 9. Окислительно-восстановительные реакции

Вариант контроля

1. Укажите, какие из приведенных ниже реакций относятся к окислительно-восстановительным?



2. В каких превращениях происходит восстановление исходных ионов:

а) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; б) $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$; в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$; г) $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{V}^{3+}$; д) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$?

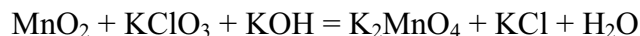
3. Какие из веществ могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:

1) KMnO_4 ; 2) H_2O_2 ; 3) KNO_3 ; 4) KI 5) HNO_2 ?

4. Между какими из пар веществ **не могут** происходить окислительно-восстановительные реакции?

1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и FeSO_4 ; 2) Cu и HNO_3 ; 3) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 4) H_2S и NH_3 .

5. Указать количество (в моль) окислителя, приходящееся на один моль восстановителя в реакции

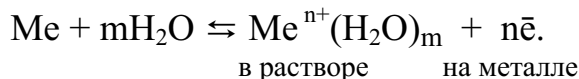


6. Указать эквивалентную массу (г/моль) окислителя в этой реакции (зад. 5)

ТЕМА 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

10.1. Химические источники электрической энергии

Понятие об электродном потенциале. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется **равновесным электродным потенциалом**.

Значение φ нельзя определить по абсолютной величине. Поэтому потенциалы всех электродов определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принимают равным нулю: $\varphi_{298}^{\circ} (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$.

Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (то есть φ°_{298}) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения φ°_{298} установлен **ряд активности металлов** (ряд напряжений), (табл. 10.1).

Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298\text{K}$; $[\text{Me}^{n+}] = 1\text{ моль/л}$) относительно стандартного водородного электрода, называется **стандартным электродным потенциалом** металла и обозначается φ° . Стандартный электродный потенциал является количественной характеристикой химической активности металла, т.е. его способности отдавать свои валентные электроны и переходить в раствор в виде ионов.

Чем меньше величина φ , тем сильнее выражена восстановительная активность металла и тем меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот.

Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала используется формула Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}], \quad (10.1)$$

где φ° – стандартный электродный потенциал металла,
 n – число электронов, принимающих участие в процессе,
 F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль),
 R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹),
 T – абсолютная температура (К).

Если в приведенном уравнении заменить постоянные числовыми значениями, то оно примет следующий вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ} + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 2,3 \lg[\text{Me}^{n+}] = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (10.2)$$

Из выражений (10.1) и (10.2) видно, что при стандартной концентрации катионов, равной 1 моль/л $\varphi = \varphi^{\circ}$, т.е. равновесный электродный потенциал металла равен его стандартному потенциалу.

Таблица 10.1

**Стандартные электродные потенциалы φ^0 некоторых металлов
(ряд напряжения)**

| Электрод | φ^0 , В | Электрод | φ^0 , В | Электрод | φ^0 , В |
|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| Li ⁺ /Li | -3,04 | Mn ²⁺ /Mn | -1,18 | 2H ⁺ /H ₂ | 0,00 |
| Rb ⁺ /Rb | -2,93 | Cr ²⁺ /Cr | -0,91 | Sb ³⁺ /Sb | +0,20 |
| K ⁺ /K | -2,93 | Zn ²⁺ /Zn | -0,76 | Bi ³⁺ /Bi | +0,21 |
| Cs ⁺ /Cs | -2,91 | Cr ³⁺ /Cr | -0,74 | Cu ²⁺ /Cu | +0,34 |
| Ba ²⁺ /Ba | -2,90 | Fe ²⁺ /Fe | -0,44 | Cu ⁺ /Cu | +0,52 |
| Ca ²⁺ /Ca | -2,87 | Cd ²⁺ /Cd | -0,40 | Hg ₂ ²⁺ /2Hg | +0,79 |
| Na ⁺ /Na | -2,71 | Co ²⁺ /Co | -0,27 | Ag ⁺ /Ag | +0,80 |
| Mg ²⁺ /Mg | -2,37 | Ni ²⁺ /Ni | -0,25 | Hg ²⁺ /Hg | +0,85 |
| Al ³⁺ /Al | -1,70 | Sn ²⁺ /Sn | -0,14 | Pt ²⁺ /Pt | +1,19 |
| Ti ²⁺ /Ti | -1,63 | Pb ²⁺ /Pb | -0,13 | Au ³⁺ /Au | +1,50 |
| Zr ⁴⁺ /Zr | -1,58 | Fe ³⁺ /Fe | -0,04 | Au ⁺ /Au | +1,70 |

Гальванический элемент Даниэля–Якоби. Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах своих солей. Примером может служить гальванический элемент Даниэля–Якоби (10.1). Он состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует потенциал $\varphi^0 = -0,76$ В (табл. 10.1). На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует равновесный потенциал $\varphi^0 = +0,34$ В

Устройства, в которых на электродах **самопроизвольно** протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются **гальваническими элементами**. Электрод, на котором протекает **процесс окисления**, называется **анодом**; другой электрод, на котором осуществляется **процесс восстановления**, называется **катодом**.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие

на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде.

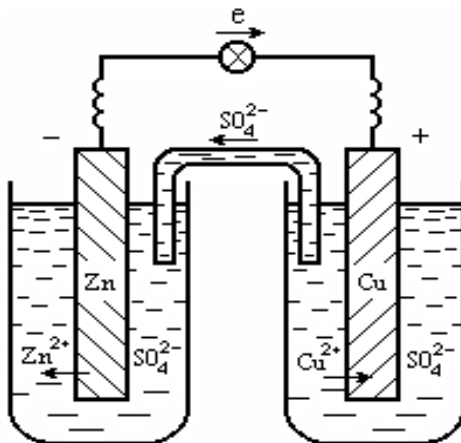
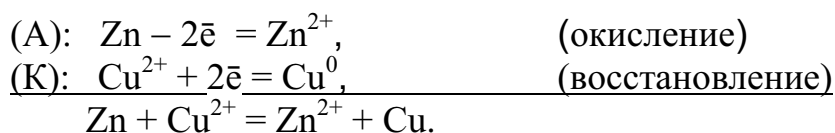


Рис. 7.1. Медно-цинковый гальванический элемент:
(1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод; 3 – ионный ключ- электролит, проводящий ионы SO_4^{2-} ; 4 – электронный проводник)

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется **токообразующей**. В результате этой химической реакции в Г.Э. возникает движение электронов во внешней цепи и ионов в растворе.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС). Электрическая работа, получаемая с помощью гальванического элемента, будет максимальной, когда элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым. Максимальная разность потенциалов электродов данного гальванического элемента, которая определяется в условиях равновесия, называется его электродвижущей силой (ЭДС). Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. При стандартных условиях:

$$\text{ЭДС}^0 = \Delta\varphi^0 = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}}. \quad (10.3)$$

Пример 1. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из магниевого и свинцового электродов, в котором $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$.

Решение. $\varphi^{\circ} \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ В}$; $\varphi^{\circ} \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13 \text{ В}$ (табл. 10.1); φ° магниевого электрода меньше, т.е. Mg является более активным металлом, поэтому в гальваническом элементе магний будет анодом, а свинец – катодом. На электродах будут протекать следующие процессы:

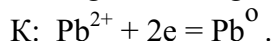
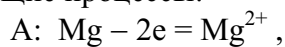


Схема гальванического элемента записывается так: $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$.

Для расчета ЭДС необходимо найти электродные потенциалы. Согласно уравнению Нернста (10.2):

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,37 + 0,0295 \lg 0,1 = -2,4 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + 0,0295 \lg 0,001 = -0,13 + 0,0295 \cdot (-3) = -0,22 \text{ В}.$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -0,22 - (-2,4) = 2,18 \text{ В}.$$

Пример 2. Определить ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряных электродов, опущенных в 0,0001 М и 0,1 М растворы AgNO_3 .

Решение. Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита различной концентрации (**концентрационные элементы**). Найдем электродные потенциалы по формуле Нернста (10.2):

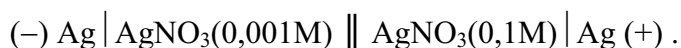
$$\varphi^1_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 0,001 = 0,8 + 0,059 \cdot (-3) = 0,62 \text{ В},$$

$$\varphi^2_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 0,1 = 0,8 - 0,059 = 0,74 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi^1 < \varphi^2$, электрод, опущенный в 0,001 М раствор, будет являться анодом:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В}.$$

Схема такого гальванического элемента записывается так:



Как уже было показано на примере водородного электрода, электроды, а, следовательно, и гальванические элементы могут быть созданы не только для реакции окисления-восстановления металлов, но и для любых веществ и окислительно-восстановительных реакций, происходящих в растворах или расплавах.

Как и при любых самопроизвольно протекающих процессах, реакция, протекающая в Г.Э., сопровождается уменьшением энергии Гиббса

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta \varphi, \quad (10.4)$$

где F – постоянная Фарадея (заряд, переносимый одним молем элементарных зарядов ($F = 96485$, или ≈ 96500 Кул/моль экв));

n – заряд, переносимый одной частицей (для Zn^{2+} и Cu^{2+} $n = 2$);

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{ок-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}}$$

Таким образом, разность потенциалов на электродах можно не только непосредственно измерить, но и вычислить из чисто химических экспериментальных данных.

Для увеличения ЭДС можно сделать следующее:

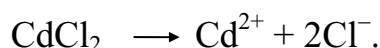
1. В качестве электродов выбрать металлы с наибольшей разностью потенциалов;
2. Уменьшить концентрацию анодного электролита и увеличить концентрацию катодного.

10.2. Электролиз

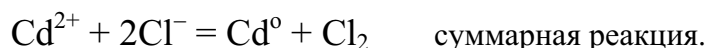
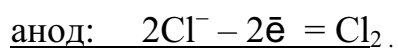
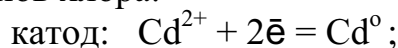
Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называются электролизом. При этом на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.

При электролизе могут быть использованы два типа анодных электродов: активные (расходуемые) и инертные (нерасходуемые). Активный анод окисляется, переходя в раствор в виде ионов, а инертный является только электродом, через который в раствор (или расплав) передаются электроны. Инертные электроды обычно изготавливают из графита или платины.

Рассмотрим, например, электролиз расплава соли CdCl_2 . При плавлении происходит электролитическая диссоциация соли:

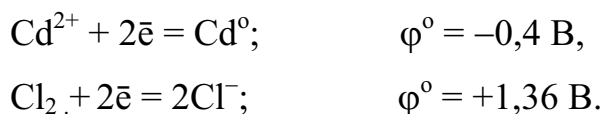


Если теперь в сосуд, содержащий это вещество, опустить два инертных электрода из графита и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов. При этом на катоде будет происходить восстановление ионов кадмия, а на аноде – окисление ионов хлора:

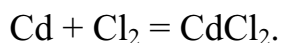


Через некоторое время на катоде осаждается металлический кадмий, а на аноде будет выделяться газообразный хлор (в виде пузырьков). При этом инертные электроды превратятся в активные – в кадмиевый и хлор-

ный, соответственно, имеющие следующие стандартные электродные потенциалы:



Возникшему ГЭ будет соответствовать токообразующая реакция, обратная электролизу:



Как видно из величин и знаков этих потенциалов, возникшая ЭДС направлена навстречу внешнему источнику напряжения при электролизе. Следовательно, **минимальное напряжение (напряжение разложения)**, которое необходимо приложить для электролиза, определяется ЭДС гальванического элемента (ГЭ), возникающего в этом процессе. В данном случае

$$\text{ЭДС}^0 = 1,36 - (-0,4) = 1,76 \text{ В}.$$

Эта величина, однако, найдена для стандартных условий, которые часто не выполняются (нарушаются) при электролизе. Отклонение напряжения электролиза (и ЭДС ГЭ) от стандартного значения называется **поляризацией**.

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном выше примере электролиза расплава CdCl_2 в электролите имелись только один вид катионов и анионов. Однако часто на практике в электролите присутствуют несколько видов ионов или недиссоциированных молекул.

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух (или большего числа) процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Это правило вытекает из законов термодинамики.

В частности, **порядок разрядки ионов** на электродах из смеси (раствора) при ее электролизе определяется потенциалом соответствующего электрода с учетом поляризации: **первым на катоде выделяется (разряжается) тот ион, потенциал которого больше; на аноде в первую очередь разряжаются (окисляются) ионы, потенциал которых меньше.**

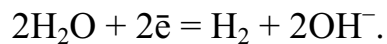
Так как существует поляризация, то определять порядок разрядки ионов на электродах по стандартным значениям потенциалов нельзя, нужно знать экспериментальные значения потенциалов при определенных условиях. Установлено, что перенапряжение при разрядке ионов металлов на катоде наименьшее, поэтому они ведут себя при электролизе приблизительно в соответствии с их стандартными потенциалами. Наибольшее перенапряжение имеет место при

разрядке сложных ионов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.), а также на газовых электродах (водородном, кислородном).

В соответствии с экспериментальными данными для катодного восстановления при электролизе водных растворов электролитов сформулированы качественные **правила для электролиза разбавленных растворов солей**, которые учитывают тот факт, что в растворе соли, кроме ее собственных ионов, имеются ионы и молекулы самой воды (H_2O , H^+ , OH^-), которые также могут участвовать в электролизе.

Катодные процессы.

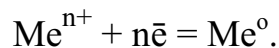
1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению



2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений после Al до Cd ($\varphi^\circ = -0,41\text{В}$), разряжаются параллельно с водородом:



3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше $\varphi^\circ = -0,41\text{В}$, разряжаются в первую очередь, и разряд ионов водорода или молекул воды не происходит:

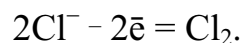


Анодные процессы. Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности:



Однако порядок разрядки также не полностью подчиняется этому ряду. Поэтому сформулированы следующие правила:

1. Простые анионы Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. (кроме F^-) на аноде разряжаются сами:



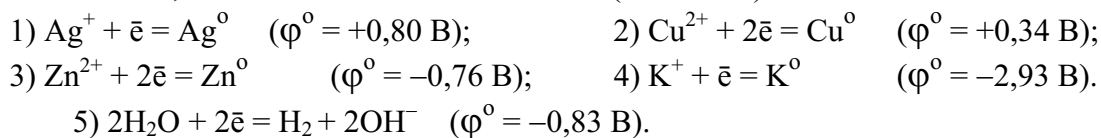
2. Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.) и F^- на аноде не разряжаются, происходит окисление воды:



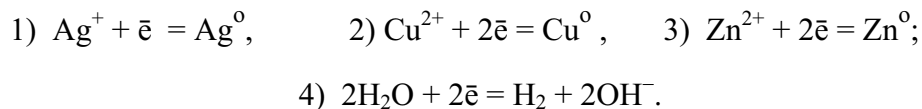
Пример 3. В какой последовательности будут восстанавливаться ионы металлов K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , имеющих в растворе при пропускании через них тока?

Решение. Разряд катионов металлов на катоде при электролизе сопровождается присоединением электронов, следовательно, катионы металлов при этом проявляют

окислительную способность. Поэтому в первую очередь будут восстанавливаться катионы металлов, имеющих больший потенциал (табл. 10.1):

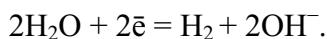


Таким образом, в растворе последовательность восстановления следующая:

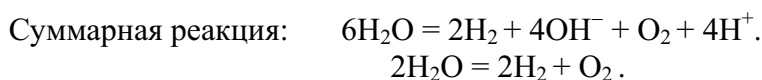
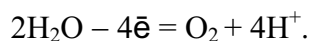


Пример 4. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора Na_2SO_4 на угольных (инертных) электродах.

Решение. Поскольку для процесса $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$; $\varphi^0 = -2,71 \text{ В}$, то на катоде будет происходить восстановление воды :



На аноде, согласно правилу, если в состав кислотного остатка входит кислород, то легче окисляется вода по схеме:



В этом случае соль не участвует в электродных процессах, а происходит электролиз воды. **Массовая доля соли в растворе при этом увеличивается.**

Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как для расплавления необходимо нагревание до высоких температур.

Все рассмотренные выше примеры описывали процессы, происходящие при электролизе с использованием инертных электродов. Однако анод может быть **активным**, то есть участвовать в процессе окисления. В этом случае говорят, что протекает **электролиз с растворимым анодом**. При этом в качестве электролита берется соединение элемента, входящего в состав анода.

На катоде и аноде происходит одна реакция в разных (противоположных) направлениях. Поэтому $\Delta\varphi^0 = 0$.

К одному из многих интересных применений этого метода относится рафинирование (очистка) металлической меди. Электролиз с растворимым анодом используется также для нанесения покрытий с целью защиты от коррозии или для декоративных целей.

Пример 5. Какие процессы будут проходить на электродах при электролизе раствора сульфата меди и хлорида кадмия в случае использования активного анода?

Решение. При прохождении электрического тока через раствор CuSO_4 на катоде протекает процесс восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$, а на аноде (Cu) – процесс окисления самого медного анода: $\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$. Таким образом, $\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = 0$.

В растворе CdCl_2 с анодом из Cd:

катод: $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$,

анод: $\text{Cd} - 2e = \text{Cd}^{2+}$

Суммарная реакция $\text{Cd}^{2+} + \text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{Cd}^{2+}$.

10.3. Количественные законы электролиза

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные, т. е. по ним можно производить стехиометрические расчеты. Но для них существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы.

Законы Фарадея.

1. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} I \cdot t}{F}, \quad (10.5)$$

где m – масса выделившегося или подвергшегося превращению вещества,

$M_{\text{ЭК}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль экв),

I – сила тока (а), t – время (с),

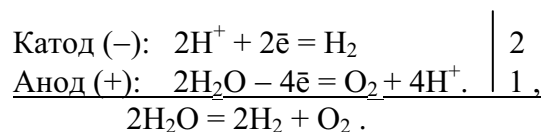
F – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв), т. е. количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моля эквивалента вещества.

$\frac{M_{\text{ЭК}}}{F}$ – электрохимический эквивалент.

2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Пример 6. Ток силой 6 А проходил в течение 1,5 часа через разбавленный раствор H_2SO_4 . Вычислить массу разложившейся воды и объемы H_2 и O_2 , выделившихся на электродах (0 °С и 760 мм рт. ст.).

Решение. В растворе кислота диссоциирует по уравнению: $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$.



Процессы электролиза подчиняются закону Фарадея (10.5):

$$m_{H_2O} = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{9 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,02 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение (10.5) в следующей форме:

$$V = \frac{V_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F} , \quad (10.6)$$

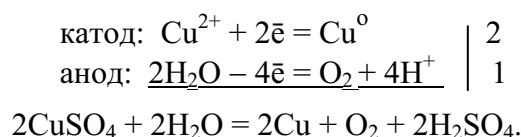
где V – объем выделившегося газа, $V_{\text{ЭК}}$ – его эквивалентный объем.

Поскольку при н.у. $V_{\text{ЭК}}$ водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль, то получаем:

$$V(H_2) = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ л,} \quad V(O_2) = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л.}$$

Пример 7. При электролизе раствора сульфата меди на аноде выделилось 350 мл кислорода (н.у.). Сколько граммов меди выделилось при этом на катоде?

Решение. $CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$. Согласно правилам, сформулированным выше:



Эквивалентный объем кислорода при н.у. составляет 5,6 л, следовательно, 350 мл составляет 0,0625 (0,35/5,6) моль эквивалентов. Значит, столько же моль эквивалентов меди выделится и на катоде (2-й закон Фарадея). Отсюда находим массу меди:

$$m = n \cdot M_{\text{ЭК}} = 0,0625 \cdot 31,77 = 1,98 \text{ г} \quad (M_{\text{ЭК}}(Cu) = M_{Cu} \cdot 1/2 = 63,54/2 = 31,77 \text{ г/моль экв}).$$

10.4. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов, это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Примером коррозионных процессов электрохимического характера

является разрушение деталей машин и различных металлических конструкций в почвенных, грунтовых, речных и морских водах, во влажной атмосфере, в технических растворах, под действием смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов и т. д.

Причиной электрохимической коррозии является образование на поверхности металла большого количества микрогальванических пар, которые возникают по следующим причинам:

1. Наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла.

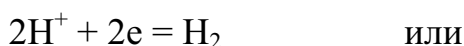
2. Структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью.

3. Неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и др.

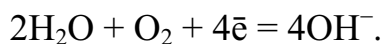
При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

анодный – окисление металла: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$

и катодный – восстановление ионов водорода в кислой среде:



молекул кислорода, растворенного в воде, в случае атмосферной коррозии:



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются деполяризаторами. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Пример 8. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. При таком контакте возникает гальванический элемент. Цинк имеет более отрицательный потенциал ($-0,763$ В), чем кадмий ($-0,403$) (табл. 10.1), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом.

Анодный процесс: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$.

Катодный процесс: в кислой среде: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$;

в нейтральной среде: $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} = 4OH^-$.

Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии в нейтральной среде будет $Zn(OH)_2$.

Скорость коррозии тем больше, чем сильнее различаются электродные потенциалы металлов, т. е. чем дальше они расположены друг от

друга в ряду напряжений. Кроме того, скорость коррозии повышается при увеличении концентрации электролита и повышении температуры.

Защита от коррозии. Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

а) легирование металлов (эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла вследствие образования на их поверхностях прочных оксидных пленок. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.);

б) защитные покрытия (металлические, неметаллические);

в) электрохимическая защита (этот метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – протектора, а также катодной или анодной поляризацией за счет тока от внешнего источника);

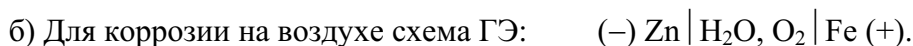
г) изменение свойств коррозионной среды (для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении, например снижают концентрацию H^+ - ионов – подщелачивание, удаляют кислород и др.).

Пример 9. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного и луженого железа а) в кислой среде; б) на воздухе?

Решение. 1. Оцинкованное железо получают, покрывая железо тонким слоем цинка. При таком контакте возникает гальванический элемент. Цинк имеет более отрицательный потенциал ($-0,763$ В), чем железо ($-0,44$ В) (табл. 10.1), поэтому он является анодом, а железо – катодом. а) Схема ГЭ записывается в кислой среде:



Следовательно, цинк в этом случае корродирует вместо железа. Подобная защита металла, при которой он играет роль катода в процессе электрохимической коррозии, называется **катодной защитой**, а цинк в этом случае является **анодным покрытием**.



Цинк защищает железо от коррозии даже после нарушения целостности покрытия.

2. Так называемую «белую жечь» получают, покрывая тонким слоем олова листовое железо. Сравнение электродных потенциалов железа ($-0,44$ В) и олова ($-0,13$ В) показывает, что железо окисляется легче олова, поэтому железо в этой паре играет анода.

а) В кислой среде: $(-) \text{Fe} \mid \text{HCl} \mid \text{Sn} (+)$.
 Анодный процесс: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;
 катодный процесс: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

б) Во влажной атмосфере: $(-) \text{Fe} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 \mid \text{Sn} (+)$.
 анодный процесс: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;
 катодный процесс: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$.

Суммарный процесс: $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$.

$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ (продукт коррозии). $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Тема 10. Электрохимические процессы

Вариант контроля

1. Какие из перечисленных ниже взятых попарно веществ будут взаимодействовать друг с другом?

- | | |
|---|---|
| 1) Fe + HCl | 4) Zn + MgSO ₄ |
| 2) Ag + Cu(NO ₃) ₂ | 5) Hg + Ag ₂ SO ₄ |
| 3) Cu + HCl | 6) Mg + CaCl ₂ |

2. В какой из приведенных ниже схем гальванических элементов медь является анодом?

- | | |
|---|---|
| 1) Cu CuSO ₄ NiSO ₄ Ni | 2) Cu CuSO ₄ MgSO ₄ Mg |
| 3) Cu CuSO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag | 4) Cu CuSO ₄ ZnSO ₄ Zn |

3. Какая из приведенных ниже схем гальванических элементов является концентрационной?

- | | |
|---|---|
| 1) Ni NiSO ₄ 0,1M ZnSO ₄ 0,1M Zn | 2) Ni NiSO ₄ 0,1M NiSO ₄ 0,1M Ni |
| 3) Zn ZnSO ₄ 0,1M ZnSO ₄ 0,001M Zn | 4) Ni NiSO ₄ 0,1M ZnSO ₄ 0,001M Zn |

4. Какой процесс будет протекать на катоде при электролизе раствора KCl?

- 1) $\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$ 2) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$ 3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 4) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

5. При электролизе водного раствора сульфата натрия на аноде выделилось 2,8л кислорода (н.у.). Сколько литров водорода выделилось при этом на катоде?

- 1) 2,8 2) 11,2 3) 22,4 4) 5,6 5) 44,8

6. Раствор содержит ионы Fe²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ в одинаковой концентрации. В какой последовательности будут разряжаться эти ионы при электролизе раствора?

- | | |
|--|--|
| 1) Fe ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ | 2) Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ |
| 3) Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Bi ³⁺ | 4) Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ |

7. В паре с каким из приведенных ниже металлов электрохимическая коррозия железа будет протекать наиболее интенсивно?

- 1) Mg 2) Zn 3) Cu 4) Sn 5) Ag

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 557 с.
2. Фролов В.В. Химия. – М.: Высшая школа, 1986. – 545 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
5. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия. – Томск, изд-во ТПУ, 2005. – 206 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ..... | 3 |
| ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ..... | 3 |
| Номенклатура и классы неорганических соединений..... | 4 |
| ТЕМА 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ..... | 24 |
| 1.1. Моль. Эквивалент и эквивалентные массы..... | 24 |
| 1.2. Газовые законы..... | 26 |
| 1.3. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии..... | 28 |
| 1.4. Эквивалент. Эквивалентные массы. Закон эквивалентов..... | 29 |
| ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА..... | 34 |
| 2.1. Корпускулярно-волновое описание движения электрона в атоме..... | 34 |
| 2.2. Волновая теория строения атома. Основные положения..... | 37 |
| 2.3. Квантовые числа..... | 38 |
| 2.4. Заполнение АО электронами в многоэлектронном атоме..... | 40 |
| 2.5. Периодическая система и изменение свойств элементов..... | 44 |
| ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ..... | 51 |
| 3.1. Метод валентных связей (ВС)..... | 51 |
| 3.2. Метод молекулярных орбиталей (МО)..... | 62 |
| 3.3. Теории металлической связи..... | 65 |
| 3.4. Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)..... | 68 |
| 3.5. Кристаллические решетки..... | 69 |
| ТЕМА 4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ..... | 71 |
| 4.1. Основные понятия и определения..... | 71 |
| 4.2. Тепловые эффекты химических реакций..... | 73 |
| 4.2.1. Термохимические уравнения..... | 74 |
| 4.2.2. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия..... | 75 |
| 4.3. Направление химических реакций..... | 79 |
| 4.3.1. Энтропия..... | 80 |
| 4.3.2. Энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса..... | 82 |
| ТЕМА 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ..... | 86 |
| 5.1. Химическое равновесие..... | 86 |
| 5.2. Константа равновесия..... | 87 |
| 5.3. Свободная энергия и константа равновесия..... | 90 |
| 5.4. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье..... | 92 |
| ТЕМА 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА..... | 94 |
| 6.1. Основные понятия и представления..... | 95 |
| 6.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов..... | 95 |
| 6.3. Зависимость скорости от температуры..... | 98 |

| | |
|---|------------|
| 6.4. Катализ..... | 100 |
| ТЕМА 7. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ..... | 103 |
| 7.1. Способы выражения концентрации растворов..... | 103 |
| ТЕМА 8. РАСТВОРЫ..... | 107 |
| 8.1. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов..... | 107 |
| 8.2. Растворы электролитов..... | 110 |
| 8.2.1. Диссоциация кислот, оснований и солей..... | 112 |
| 8.2.2. Свойства разбавленных растворов электролитов..... | 113 |
| 8.2.3. Ионные реакции..... | 114 |
| 8.2.4. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель..... | 117 |
| 8.2.5. Гидролиз солей..... | 120 |
| 8.2.6. Произведение растворимости..... | 126 |
| ТЕМА 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.. | 129 |
| 9.1. Уравнивание ОВР..... | 130 |
| 9.2. Типы окислительно-восстановительных реакций..... | 132 |
| 9.3. Эквиваленты окислителя и восстановителя..... | 133 |
| ТЕМА 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ..... | 135 |
| 10.1. Химические источники электрической энергии..... | 135 |
| 10.2. Электролиз..... | 140 |
| 10.3. Количественные законы электролиза..... | 144 |
| 10.4. Коррозия металлов..... | 145 |

Учебное издание

СМОЛОВА Лариса Михайловна

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
*доктор физико-математических наук,
профессор А.П. Ильин*
Компьютерная верстка *Л.М. Смолова*
Дизайн обложки *А.С. Пыжик*


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 05.07.2010. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 8,84. Уч.-изд.л. 8,0.
Заказ 1049-10 . Тираж 150 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru